

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-graduação em Química

JHONNY FRANK SOUSA JOCA

**Determinação de Manganês em Amostras de Cimento e
Clínquer por Voltametria de Redissolução Catódica
Empregando Eletrodos de Ouro**

Versão corrigida da dissertação conforme resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do depósito na SPG: 31/05/2011

JHONNY FRANK SOUSA JOCA

**Determinação de Manganês em Amostras de Cimento e
Clínquer por Voltametria de Redissolução Catódica
Empregando Eletrodos de Ouro**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
Da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Angnes

São Paulo

2011

*Aos meus pais, José Joca Filho e Maria Leuda Sousa Joca,
pelo amor, paciência e esforços infinitos em prol da minha
formação profissional e, sobretudo, humana.*

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, perseverança, sabedoria e discernimento.

Aos professores da Universidade Guarulhos pela formação acadêmica: Sérgio, Maria de Fátima, Luis Geraldo, Hector, Rosana, Hugo, Marcos Makoto, Melina, Seabra, Isabel Danitza, Perci, Pedro, Nilson, Sandra, Luis Roberto, Antônio Camargo, Elisabete, Rosa Maria, Carlos Sassano, José Antônio Duarte Reis (in memorian) e, em especial, aos professores Francisco Comninos e Reinaldo Vargas pelo incondicional apoio e a professora Antônia Cardoso, que, durante o estágio nos laboratórios didáticos me “ensinou” o ofício da mais bela das profissões, ser químico.

Ao professor Lúcio Angnes, pela orientação, amizade, compreensão, paciência e por todos os sábios ensinamentos e conselhos, científicos e não científicos, ao longo destes anos.

Ao Walter dos Reis Pedreira Filho e a FUNDACENTRO, pela parceria e pelas amostras de cimento e clínquer analisadas neste trabalho.

Aos técnicos do laboratório de química analítica instrumental, em especial ao Armando, pelo auxílio durante as análises por absorção atômica.

Ao professores Claudimir L. do Lago, Ivano G. R. Gutz e Roberto Tokoro, pela amizade, apoio e colaborações, tanto científicas quanto humanas.

Aos Laianos e ex-Laianos: Fabiana (Fabis), Luis (Sensation), Iranaldo (Ira), André, Ivan, Fernando (Caracol), João (in memorian), Meire, Marlene, Vinícius (Vinny), Fernando (Ferds), Renata Saito, Guilherme (Splinter), Denis (Pimenta), Kelliton (Kléééston), Marcos, Carlos, Eric (Pop), Thiago (BL), Thiago (Rei), Guilherme Minoru, Rodrigo (Escobar), Osmar, Lucas Blanes, Marcelo (Padre), Marcelo (Belezma), Alexandre (Peixe), Mauro (Clapeyron) e todos os IC's...obrigado pelas dicas, conversas e companhia no café do bloco 6. Ao Márcio pelas incontáveis sessões de piadas, ao vivo ou pelo e-mail do grupo...

A Lúcia, pelas inúmeras conversas, resumíveis no nosso bordão: “é isso aí”...

Aos professores e amigos da química analítica e do Instituto de Química, como um todo.

Aos professores dos cursos de química e meio ambiente da ETEC Júlio de Mesquita: César, Edna, Etelvalto, Pedro Luiz, Allan, Luis Gustavo, Genoilson, Sueli Paladino e, em especial, a professora Magali, que antes de todos, confiou e acreditou no meu trabalho.

A Aparecida, a quem devo muitas das realizações e vitórias alcançadas (e algumas desculpas).

A tantos outros amigos (ou mais que amigos) que contribuíram e provavelmente não sabem o quanto foram e/ou são importantes: Dada, Edson “Negão”, Pingo, Félix, Paulão, Gustavo, Emerson, Renatão, “Digi”, “Digão”, Marco, Daniela, Leandro, Valquíria, Rosilei, Lilia, Cris Forcioni, Juca, Sr. Cláudio, Renato Reis, André, Carlinhos, André (Coca), Tainá, Adilson e tantos outros...

Ao CNPq pelo apoio financeiro a este projeto de pesquisa.

“O impossível, em geral, é o que não se tentou.”

Jim Goodwin

Resumo

JOCA, J. F. S., **Determinação de Manganês em Amostras de Cimento e Clínquer por Voltametria de Redissolução Catódica Empregando Eletrodos de Ouro.** 2011. 93p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a aplicação de um método alternativo para determinação de manganês em amostras de cimento e clínquer por voltametria de redissolução catódica por onda quadrada empregando eletrodos de ouro. Após estudos exploratórios acerca do comportamento eletroquímico do manganês no eletrólito suporte H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,5 e a otimização dos parâmetros operacionais para a voltametria de onda quadrada, foram obtidos excelentes resultados na determinação de manganês nas amostras analisadas. Destacam-se a ótima linearidade, verificada em duas faixas distintas de concentração, e os baixos limites de detecção e quantificação obtidos ($3,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente), além da concordância entre os resultados obtidos pela técnica eletroanalítica quando comparados aos resultados fornecidos pela espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS). Para o tratamento das amostras foi avaliada a eficiência da extração ácida assistida por ultrassom. Foram avaliados ácidos minerais individualmente (HCl , H_2SO_4 e HClO_4 em diferentes concentrações), em mistura ou ainda associados a H_2O_2 . Os melhores resultados foram obtidos utilizando uma solução de HCl 3 mol L^{-1} , que extraiu quantitativamente o manganês nas amostras analisadas. Os resultados obtidos foram concordantes com a metodologia padrão utilizada para a abertura da amostra e posterior análise por espectrometria de absorção atômica de chama, que emprega o aquecimento em chapa e a mesma solução extratora.

Palavras Chave: manganês, cimento, clínquer, voltametria de redissolução catódica, eletrodo de ouro.

Abstract

JOCA, J. F. S., **Manganese Determination in Cement and Clinker Samples by Cathodic Stripping Voltammetry Using Gold Electrodes**. 2011. 93p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work describes the development and application of a new alternative method for determination of manganese in cement and clinker samples by square wave cathodic stripping voltammetry using gold electrodes. After exploratory studies on the electrochemical behavior of manganese in H_3BO_3 0.20 mol L^{-1} / KCl 0.10 mol L^{-1} supporting electrolyte at pH 6.5 and the optimization of operating parameters for the square wave voltammetry, excellent results were obtained for determination of manganese in the samples analyzed. Most notable are the excellent linearity, verified in two distinct concentration bands and the low limits of detection and quantification obtained ($3,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectively), in addition to the concordance between the obtained results by the electroanalytical technique when compared to the provided by the flame atomic absorption spectrometry. For samples treatment were tested the efficiency of the ultrasound-assisted extraction. Were evaluated individually mineral acids (HCl , H_2SO_4 and HClO_4 at different concentrations) in a mixture or associated with H_2O_2 . the best results were obtained using a 3 mol L^{-1} HCl solution, which extracted manganese quantitatively from the analysed samples, in comparison to the standard method for extraction, targeting a later atomic absorption flame spectrometry analysis, which uses the plate heating and the same extracting solution. The obtained results for the analysed samples agrees with the cement and clinker samples of the used literature.

Keywords: manganese, cement, clinker, cathodic stripping voltammetry, gold electrode

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos	24
Figura 2: Fluxograma de produção do cimento	33
Figura 3: Diagrama de Latimer do manganês em meio básico: valores sobre as setas indicam o valor do potencial da reação redox <i>versus</i> eletrodo padrão de hidrogênio.....	36
Figura 4: Diagrama de Latimer do manganês em meio ácido: valores sobre as setas indicam o valor do potencial da reação redox <i>versus</i> eletrodo padrão de hidrogênio.....	37
Figura 5: (a) Variação do potencial em função do tempo na voltametria de redissolução anódica, onde t_d é o tempo de deposição e t_r é o tempo de equilíbrio; (b) Voltamograma de redissolução hipotético para Cd e Cu	41
Figura 6: Potenciograma de redissolução derivativo aplicado para a determinação simultânea de cobre e chumbo em óleo combustível por Muñoz e colaboradores [86]	46
Figura 7: Acumulação e redissolução adsortiva de um metal M (L é um agente complexante adequado para induzir a adsorção de M)	47
Figura 8: Voltamogramas cíclicos de uma solução de eletrólito suporte contendo $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ / $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ (linha tracejada) e de eletrólito + $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 (linha cheia). Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	54
Figura 9: A) Voltamogramas cíclicos da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH: a) 6,12, b) 6,32, c) 6,50, d) 6,72, e) 6,90, f) 7,11, g) 7,30. B) Variação da corrente de pico catódica em função do pH do eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	55
Figura 10: Variação do potencial de pico catódico em função do pH do eletrólito. $[\text{Mn}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	56
Figura 11: A) Voltamogramas cíclicos da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de KCl: a) zero, b) 0,010, c) 0,015, d) 0,030, e) 0,060, f) 0,080, g) 0,100, h) 0,150, i) $0,200 \text{ mol L}^{-1}$. B) Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de KCl. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl (concentração correspondente ao eixo X), pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	57

Figura 12: A) Voltamogramas cíclicos da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de H_3BO_3 : a) 0,010, b) 0,050, c) 0,100, d) 0,150, e) 0,200, f) 0,250, g) 0,300. B) Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de H_3BO_3 . Eletrólito H_3BO_3 (concentração correspondente ao eixo X) / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	59
Figura 13: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro em eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Valor máximo de potencial, em volts, de cada ciclo voltamograma (início em 0,0 V): a) 0,77; b) 0,80; c) 0,83; d) 0,85; e) 0,88; f) 0,90. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}	60
Figura 14: Variação da corrente de pico catódica da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função da frequência de pulso, f . Condições experimentais: $\Delta E = 4 \text{ mV}$; $a = 20 \text{ mV}$; $E_{dep} = 0,78\text{V}$ e $t_{acum} = 90\text{s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5	62
Figura 15: Variação da corrente de pico catódica da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função da amplitude de pulso, ΔE . Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 20 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78\text{V}$ e $t_{acum} = 90\text{s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5	63
Figura 16: Variação da corrente de pico catódica da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função do incremento de pulso, a . Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78\text{V}$ e $t_{acum} = 90\text{s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5	64
Figura 17: A) Voltamogramas de onda quadrada da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos t_{acum} : a) 45, b) 60, c) 90, d) 120, e) 150, f) 180, g) 240, h) 300s. B) Variação da corrente de pico catódica da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de acumulação do MnO_2 , a . Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78\text{V}$ e $a = 7 \text{ mV}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5	65
Figura 18: A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de manganês: a) 8,0; b) 11,0; c) 14,0; d) 17,0; e) 20,0; f) 23,0; g) 26,0; h) 29,0; i) $32,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ B) Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de manganês. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78\text{V}$ e $t_{acum} = 180\text{s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5	66
Figura 19: Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de manganês nos intervalos entre $11,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $20,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (linha cheia) e entre $20,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $32,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (linha tracejada). Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78\text{V}$ e $t_{acum} = 180\text{s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5	67

- Figura 20: Variação da corrente de pico catódica em função dos experimentos sucessivos para uma solução de MnSO_4 $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ com t_{cond} (linha cheia) e sem t_{cond} (linha tracejada). Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5 69
- Figura 21: Ciclovoltamogramas da solução de CuSO_4 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ antes e após a adição da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: a) Branco, b) solução de CuSO_4 , c) solução de $\text{CuSO}_4 + \text{MnSO}_4$. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} 71
- Figura 22: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 na ausência e em presença de íons Cu^{+2} : a) Branco, b) solução de MnSO_4 , c) solução de MnSO_4 contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} , d) solução de MnSO_4 contendo $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} . Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} 72
- Figura 23: Ciclovoltamogramas da solução de CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ após adições crescentes de MnSO_4 na célula eletroquímica: a) Branco, b) CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + \text{MnSO}_4$ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, c) CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + \text{MnSO}_4$ $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, d) CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} + \text{MnSO}_4$ $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} 73
- Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada de uma solução $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 que sofreu adições sucessivas de soluções de CuSO_4 : a) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; b) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} + \text{CuSO}_4$ $2,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; c) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} + \text{CuSO}_4$ $4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; d) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} + \text{CuSO}_4$ $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; e) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} + \text{CuSO}_4$ $9,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$ 74
- Figura 25: **A)** Voltamogramas de onda quadrada para a adição de padrão da solução de MnSO_4 $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$: a) MnSO_4 $1,4 \times 10^{-7}$; b) adição de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; c) adição de $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; d) adição de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn **B)** curva de adição de padrão, onde $I_{\text{pico catódico}} = 0,1933[\text{Mn}] - 2,522$, $R^2 = 0,9941$. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$ 75
- Figura 26: Voltamogramas cíclicos de uma solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e em presença de H_2O_2 : a) branco; b) MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; c) adição de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ; d) adição de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ; e) adição de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5; velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} 77

Figura 27: **A)** Voltamogramas de onda quadrada da adição de padrão para a amostra de clínquer: a) amostra; b) adição de $1,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn; c) adição de $2,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn; d) adição de $4,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn. **B)** Curva de adição de padrão para a amostra de clínquer. Eletrólito: H₃BO₃ 0,20 mol L⁻¹ / KCl 0,10 mol L⁻¹, pH 6,5. Onde: $I_{\text{pico catódico}} = 0,1646[\text{Mn}] - 2,131$, $R^2 = 0,9976$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$. 82

Figura 28: **A)** Voltamogramas de onda quadrada da adição de padrão para a amostra de cimento "A": a) amostra; b) adição de $1,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn; c) adição de $2,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn; d) adição de $4,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn. **B)** Curva de adição de padrão para a amostra de cimento "A". Eletrólito: H₃BO₃ 0,20 mol L⁻¹ / KCl 0,10 mol L⁻¹, pH 6,5. Onde: $I_{\text{pico catódico}} = 0,1366[\text{Mn}] - 2,22$, $R^2 = 0,9977$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$ 83

Figura 29: **A)** Voltamogramas de onda quadrada da adição de padrão para a amostra de cimento "B": a) amostra; b) adição de $1,4 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn; c) adição de $2,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn; d) adição de $4,2 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Mn. **B)** Curva de adição de padrão para a amostra de cimento "B". Eletrólito: H₃BO₃ 0,20 mol L⁻¹ / KCl 0,10 mol L⁻¹, pH 6,5. Onde: $I_{\text{pico catódico}} = -0,1405[\text{Mn}] - 1,951$, $R^2 = 0,9970$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$ 83

Lista de Siglas e Abreviaturas

a: Amplitude de pulso

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists

AdSV: Adsorptive Stripping Analysis (voltametria de redissolução adsortiva)

ASTM: American Society for Testing Materials

ASV: Anodic Stripping Voltammetry (voltametria de redissolução anódica)

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CSV: Cathodic Stripping Voltammetry (voltametria de redissolução catódica)

DPSA: Derivative Potentiometric Stripping Analysis (voltametria de redissolução potenciométrica derivativa)

E_{cond}: Potencial de pré-condicionamento

E_{dep}: Potencial de deposição

E_{pico}: Potencial de pico

f: Frequência de pulso

FAAS: Flame atomic absorption spectrometry (espectrometria de absorção atômica com chama)

I_{pico}: Corrente de pico

I_{pico catódico}: Corrente de pico catódica

NBR: Norma Brasileira Regulamentada

NM: Norma Mercosul

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

PSA: Potentiometric Stripping Analysis (voltametria de redissolução potenciométrica)

SWCSV: Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry (voltametria de redissolução catódica por onda quadrada)

t_{acum}: Tempo de acumulação do MnO₂

t_{cond}: Tempo de pré-condicionamento

[Mn]: Concentração de manganês

ΔE: Incremento de pulso

ΔI_{pc}: Variação da corrente de pico catódica

Sumário

1. JUSTIFICATIVA	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 – Objetivo Geral	18
2.2 – Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 - Breve Histórico da Eletroquímica	19
3.2 - Química Eletroanalítica	21
3.2.1 - Técnicas Eletroanalíticas	21
3.2.2 - Polarografia e Voltametria	23
3.3 – Manganês	27
3.3.1 - Características, Importância e Toxicidade	27
3.3.2 – Saúde Ocupacional versus Manganês	28
3.3.2.1 - Produção de Cimento e Impacto Ambiental	31
3.3.3 – Métodos Analíticos Para a Determinação de Manganês	35
3.3.3.1 – Contexto Geral	35
3.3.3.2 - Análise de Manganês por Técnicas Eletroanalíticas	36
3.3.3.2.1 - Eletroquímica do Manganês	36
3.3.3.2.2 - Pré-concentração e Análise de Manganês	40
4. PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1 - Reagentes e Soluções	48
4.2 – Instrumentação	48
4.3 – Método	49
4.3.1 - Preparo de Amostras	49
4.3.2 - Tratamento e Limpeza dos Eletrodos e Célula Eletroquímica	51

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 - Estudos por voltametria cíclica	53
5.1.1 - Eletrólito suporte	53
5.1.2 – Determinação do pH ótimo do eletrólito H ₃ BO ₃ / KCl	54
5.1.3 – Efeito da concentração de KCl	56
5.1.4 – Efeito da Concentração do H ₃ BO ₃	58
5.1.5 – Verificação da faixa de trabalho do eletrodo de ouro	59
5.2 – Otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada	61
5.2.1 – Variação da frequência de pulso (<i>f</i>)	61
5.2.2 – Variação da amplitude de pulso (ΔE)	62
5.2.3 – Variação do incremento de pulso (<i>a</i>)	63
5.2.4 – Variação do tempo de acumulação do MnO ₂ (<i>t</i> _{acum})	65
5.3 – Faixas lineares de calibração	66
5.4 – Repetibilidade, interferentes e teste de recuperação	68
5.4.1 – Estudos de interferência do Cu ⁺²	71
5.4.2 – Teste de Exatidão	75
5.5 - Determinação quantitativa de manganês nas amostras de cimento e clínquer..	76
5.5.1 - Tratamento das amostras	76
5.5.1.1 – Digestão com ácidos concentrados	76
5.5.1.2 – Digestão com ácidos concentrados e peróxido de hidrogênio	76
5.5.1.3 – Extração com HCl 3 mol L ⁻¹	78
5.5.1.4 – Extração com HCl 0,12 mol L ⁻¹ / HNO ₃ 0,15 mol L ⁻¹	80
5.5.2 – Determinação de Mn por SWCSV nas amostras de cimento e clínquer	81
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
Anexos	
Súmula Curricular	94

1. JUSTIFICATIVA

A química eletroanalítica compreende um conjunto de técnicas nas quais as informações sobre o analito são obtidas por meio de propriedades elétricas. As técnicas eletroanalíticas são largamente empregadas para determinação de baixas concentrações de espécies orgânicas e inorgânicas nas mais variadas matrizes. Para análise de metais, em especial, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada associadas a etapas de pré-concentração e redissolução (*stripping*) são muito exploradas.

Neste trabalho é proposta um novo método para determinação de manganês em cimento e clínquer por voltametria de onda quadrada por redissolução catódica, utilizando um eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho. O método oficial (norma ABNT NBR NM 124:2009) recomenda a titulometria de óxido redução e, alternativamente, outras técnicas que conduzam a resultados semelhantes aos obtidos pelo procedimento descrito na norma, como a espectrofotometria UV-Visível ou a espectrometria de absorção atômica com chama, comumente utilizada para análise de manganês em diversas matrizes e que foi utilizada neste trabalho para avaliar os resultados obtidos pela técnica eletroanalítica. Na literatura, poucos trabalhos fazem uso de técnicas eletroanalíticas para determinação de manganês em amostras de cimento e clínquer e, nos trabalhos existentes, é predominante o uso da polarografia de redissolução anódica.

A importância do desenvolvimento de métodos para determinação de metais, dentre eles manganês, em amostras de cimenteiras se fundamenta na necessidade de monitorar as emissões poluentes das plantas de produção de cimento, e também na necessidade de avaliar o nível de exposição ocupacional dos trabalhadores nestas fábricas, especialmente naquelas onde se pratica a *co-incineração* de resíduos (aproveitamento do potencial calorífico de resíduos como pneus, borras oleosas e lodo de galvanicas, em fornos de produção de cimento), que promove um incremento das emissões atmosféricas poluentes e a acumulação de muitos metais pesados no clínquer e no cimento.

Ambos são caracterizados como amostras de difícil solubilização e a literatura reporta o uso de ácidos concentrados, inclusive HF, e aquecimento para o seu

tratamento. Neste trabalho, foi demonstrado ser possível empregar métodos de extração envolvendo ácidos relativamente diluídos, em associação com banhos de ultrassom, sem o emprego do HF, para minimizar os riscos ao operador, facilitar o procedimento de tratamento e também a disposição dos resíduos gerados.

2. OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

- Desenvolvimento e verificação da exatidão de um método analítico para análise de manganês em amostras de cimento e clínquer por voltametria de redissolução catódica utilizando eletrodos de ouro.
- Determinar o teor de manganês em amostras de cimento e clínquer pela técnica eletroanalítica proposta e comparar os resultados obtidos com os resultados obtidos pela espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS);

2.2 – Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência do processo de extração do manganês utilizando ácidos diluídos e banho ultrassônico em comparação ao uso de ácidos concentrados e aquecimento em chapa;
- Comparar os resultados obtidos para as amostras analisadas com os existentes em literatura para amostras desta natureza;
- Desenvolver processo rápido de análise, com utilização de instrumentação mais simples, de elevada portabilidade, visando à realização de análises em campo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Breve Histórico da Eletroquímica

De forma simplificada, podemos definir a eletroquímica como o ramo da química que trabalha com o uso de reações químicas espontâneas para produzir eletricidade, e com o uso de da eletricidade para forçar que reações químicas não-espontâneas aconteçam. A aplicação de técnicas eletroquímicas permite monitorar desde as concentrações iônicas e a composição de soluções, até a atividade de espécies químicas em processos cerebrais e cardíacos [1].

As origens da eletroquímica remetem do século XVIII. Luigi Galvani, um anatomista italiano, estava com alguns assistentes realizando experimentos envolvendo dissecação de rãs e, acidentalmente, um de seus assistentes tocou a ponta de seu bisturi no nervo ciático de uma rã e foi observado um movimento de contração nos membros do animal dissecado, Galvani ainda relatou que havia uma máquina elétrica próxima ao local [2]. Concluiu que a eletricidade era capaz de produzir a então chamada de “eletricidade animal” [3] e que esta possibilitava o movimento observado em seu experimento. Por este experimento, é atribuída a Galvani a descoberta da bioeletroquímica.

Posteriormente, Alessandro Volta construiu a chamada “pilha de Volta”, que consistia em pilhas (literalmente) de placas de zinco e prata alternadas, separadas por pedaços de pano embebidos em um eletrólito, onde se observou fluxo de corrente elétrica entre duas pilhas distintas. Após seus experimentos, Volta concluiu que, no experimento de Galvani, a eletricidade surgiu da junção do gancho de cobre que segurava a perna da rã e o apoio de ferro sobre o qual o gancho estava pendurado. Após o experimento pioneiro de Volta, o estudo sobre eletroquímica e áreas correlatas começou a ser explorado de forma mais intensa por vários outros cientistas. Willian Nicholson e Anthony Carlisle utilizaram a pilha de Volta para eletrolisar água e várias soluções, observando então a evolução de gás hidrogênio e oxigênio nos eletrodos. Em 1803, Jons Berzelius e Willian Hisinger constataram que as soluções adquirem alcalinidade na região do pólo negativo e acidez na região do

pólo positivo; esta observação culminou no desenvolvimento da teoria da eletroafinidade.

Em 1807, Humphry Davy iniciou trabalhos envolvendo a eletrólise de sais fundidos (hoje chamada de eletrólise ígnea), e foi o primeiro a conseguir isolar sódio e potássio na forma elementar. Michael Faraday, um dos mais brilhantes cientistas da história da ciência, iniciou suas atividades científicas como assistente no laboratório de Humphry Davy e lá desenvolveu experimentos que culminaram nas leis de Faraday, hoje fundamentais para a compreensão quantitativa da eletrólise. Coube a Faraday também desenvolver o transformador, o dínamo e o motor elétrico.

Contribuíram ainda de forma muito significativa Friedrich Kohlrausch (na determinação de máximos de condutância de soluções eletrolíticas – A_0), Wilhelm Ostwald (que propôs, à luz dos conceitos propostos por Arrhenius e Kohlrausch, a hoje chamada de lei da diluição de Ostwald), Walter Nernst (que, trabalhando como assistente de Ostwald estudou os fatores que afetam a *força eletromotriz* em uma célula eletroquímica e propôs a conhecida equação de Nernst, base da potenciometria, e também o eletrodo padrão de hidrogênio - EPH) e Gilbert Lewis (que introduziu o conceito de atividade iônica e também uma série de valores de potencial de eletrodo baseada no eletrodo padrão de hidrogênio. Em 1953, um acordo internacional fixou o EPH como referência para a medida dos potenciais e estes, passaram a ser escritos em termos dos potenciais de redução).

Com o avanço na eletrônica e sua aplicação na construção de novos instrumentos, muitos estudos antes inviabilizados pelos equipamentos disponíveis passaram a ser realizados. Um bom exemplo da importância do avanço da instrumentação na eletroquímica é o eletrodo de vidro, que foi idealizado no início do século passado, mas somente foi aplicado aos medidores de pH (pHmetros) na década de 50 (quase meio século depois). O desenvolvimento do transistor, dos circuitos integrados e de muitos outros componentes e sistemas tiveram forte impacto no desempenho e até mesmo no tamanho dos equipamentos [3].

Hoje, a eletroquímica é aplicada nos mais variados segmentos, desde a indústria até a medicina. Dentre as aplicações na área industrial destacam-se a eletrólise da água para produção de hidrogênio, a da salmoura para produção de cloro/soda e a da acrilonitrila para produção da adiponitrila (um intermediário na produção do Nylon) [4]. Além destas importantes aplicações, ainda é necessário citar o refino

eletrolítico de cobre, a produção de alumínio a partir da bauxita e os processos de eletrodeposição de metais. Além disso, a corrosão metálica [5] é uma preocupação constante, visto o seu efeito degradante sobre máquinas e estruturas metálicas como pontes, oleodutos, plataformas de petróleo, torres de transmissão, entre outras. Com a crescente busca por tecnologias limpas para obtenção de energia, o uso de células a combustível [4,6] tem tido posição de destaque nos últimos anos e mostram uma aplicação tecnológica importante e atual da eletroquímica.

3.2 - Química Eletroanalítica

3.2.1 - Técnicas eletroanalíticas

A química eletroanalítica compreende um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução, quando ela está tomando parte de uma célula eletroquímica [7]. É aplicada à determinação direta ou indireta de íons ou moléculas em solução.

As técnicas eletroanalíticas apresentam muitas vantagens frente a outras metodologias analíticas: 1) instrumentação mais simples e de baixo custo quando comparado às técnicas espectroscópicas; 2) são específicas para um estado de oxidação particular, ou seja, permitem realizar especificação; 3) apresentam limites de detecção comparáveis aos obtidos por técnicas espectroscópicas para análise de metais e 4) são passíveis de automação e miniaturização, o que diversifica a gama de aplicações, por exemplo, para análises *in situ*, 5) apresentam a vantagem de permitir ao operador atuar sobre as características da solução e do transdutor, ampliando assim as possibilidades analíticas.

Dentre os métodos eletroanalíticos propostos, encontram maior aplicação a potenciometria, a coulometria, a condutimetria e a voltametria, sendo que destes, a potenciometria é a mais largamente utilizada. Em várias situações a medida do pH é uma informação importante, como por exemplo, no monitoramento de processos químicos na indústria em geral e no tratamento de água (potável e/ou efluentes). Além disso, a determinação potenciométrica é comumente aplicada para a

determinação do ponto final em titulações. Em laboratórios de controle de qualidade, onde são realizadas análises de rotina, é comum o uso de eletrodos íon seletivos para a determinação potenciométrica de espécies como CN^- , Cl^- , F^- , I^- , Na^+ , Li^+ e NH_4^+ , dentre outras.

Além da determinação do pH e de íons com eletrodos seletivos em soluções aquosas (vale ressaltar que o eletrodo de pH é um eletrodo seletivo a íons H_3O^+), a potenciometria se aplica a determinação de espécies químicas nas mais variadas matrizes. Por exemplo, Vásquez e colaboradores determinaram Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Cl^- em pasta de celulose utilizando eletrodos íon seletivos, obtendo excelentes resultados [8]. Na literatura também existem aplicações em amostras clínicas, como no trabalho de Metzger, Dohner e Simon, onde é feita a determinação de Li^+ e Na^+ em soro sanguíneo utilizando um eletrodo íon seletivo com membrana líquida e volumes de amostra da ordem de 0,1 mL [9].

Em trabalho recente, De Marco, Clarke e Pejic apresentam as potencialidades e aplicações de eletrodos íon seletivos para a análise de Cu^{+2} , Fe^{+3} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} e F^- em amostras ambientais [10].

A coulometria engloba um grupo de métodos analíticos baseados na medida da quantidade de eletricidade (em Coulombs) necessária para converter quantitativamente o analito a um estado de oxidação diferente. Nestas, a massa do analito (oxidado ou reduzido) pode ser calculada a partir de constantes físicas, sendo desnecessária a calibração e/ou padronização e, adicionalmente, estes métodos possuem precisão comparável aos métodos gravimétricos e volumétricos [7].

Os métodos coulométricos são aplicados em diversas determinações, como por exemplo, em titulações (chamadas de titulações coulométricas), na determinação da *demanda química de oxigênio* (DQO) e na determinação de urânio e polônio na indústria nuclear, onde tem se mostrado muito eficiente [7,11].

Na voltametria, as informações sobre o analito são obtidas através de medidas de corrente em função do potencial aplicado [12]. Estas informações são obtidas em gráficos de corrente *versus* potencial, chamados de voltamogramas. Seu desenvolvimento e aplicações serão discutidas em detalhes na seção 3.2.2.

3.2.2 - Polarografia e Voltametria

Em 10 de fevereiro de 1922, o professor Jaroslav Heyrovský obteve em seu laboratório uma curva de corrente em função do potencial, usando um eletrodo gotejante de mercúrio. Este experimento é considerado o primeiro registro polarográfico da história [13]. A polarografia foi, por décadas, a vertente mais comum e aplicada das técnicas eletroanalíticas. O eletrodo de mercúrio, por apresentar uma série de particularidades interessantes, dentre elas a elevada janela de potencial anódico e a renovação superficial reproduzível (inerente aos eletrodos gotejantes e de gota pendente ou estática), tornou-se muito interessante para a análise de diversas espécies orgânicas e inorgânicas.

A partir da polarografia clássica, introduzida por Heyrovský, outras técnicas voltamétricas foram desenvolvidas e aplicadas ao eletrodo de mercúrio, dentre as quais podemos destacar, inicialmente, a voltametria cíclica [14] e as técnicas de pulso [15,16] e a polarografia por onda quadrada, proposta por Barker e Jenkins [17]. Estas últimas, associadas às etapas de pré-concentração [18], fizeram da polarografia uma das mais poderosas técnicas analíticas para determinação de baixas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas nas mais variadas matrizes [19,20]. A polarografia aplicada à análise de metais possibilita, em muitos casos, a determinação simultânea de vários metais em matrizes como água [21] e sangue [22].

Na voltametria, as determinações são feitas fora das condições de equilíbrio, ou seja, ocorre passagem de corrente entre os eletrodos. No início, os experimentos voltamétricos eram realizados em sistemas de apenas dois eletrodos, onde o eletrodo de referência atuava simultaneamente como eletrodo auxiliar e de referência, fluindo pelo mesmo a corrente da célula durante a varredura de potencial. Para que o potencial do eletrodo de referência (que atuava como eletrodo auxiliar também) se mantivesse “constante”, era fundamental que sua área fosse muito maior que a do eletrodo de trabalho. Nas células polarográficas iniciais desenvolvidas por Heyrovsky, o eletrodo de referência apresentava área com vários cm^2 . O fluxo de corrente pelo eletrodo de referência pode causar problemas de estabilidade de potencial em função da variação das atividades das espécies nas vizinhanças deste [23]. Quanto menor a área do eletrodo e maior for a corrente, este

efeito será mais acentuado. Além disso, em meios mais resistivos, a *queda ôhmica* torna-se significativa e aumenta com o incremento da corrente, gerando voltamogramas distorcidos [7].

Com os avanços da eletrônica, foi possível desenvolver os potenciostatos modernos, onde as medições voltamétricas passaram a ser realizadas em células contendo três eletrodos: eletrodo indicador (também chamado de eletrodo de trabalho), eletrodo de referência (normalmente Ag/AgCl ou calomelano) e um eletrodo auxiliar (p. ex. fio de platina, com área superior a área do eletrodo de trabalho). Nas células com três eletrodos a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar e virtualmente não ocorre passagem de corrente no eletrodo de referência, sendo que o mesmo atua essencialmente como um potencial de referência [23]. Na Figura 1 temos a representação de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos munida de um sistema de purga.

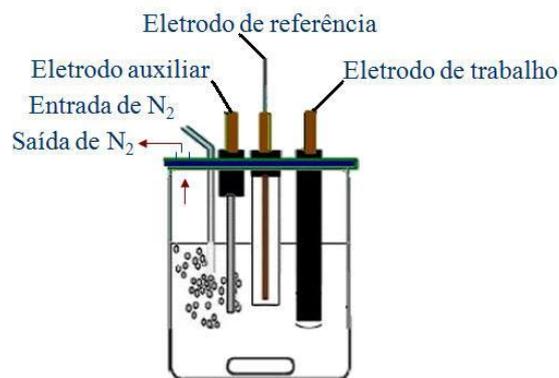


Figura 1: Esquema de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos.

A polarografia contribuiu de forma decisiva para o desenvolvimento da química eletroanalítica. As técnicas de pulso e onda quadrada, aplicadas ao eletrodo de mercúrio oferecem elevada sensibilidade e baixos limites de detecção. Porém o uso do mercúrio em laboratório e também na indústria vem sendo abolido em função da sua elevada toxicidade e da crescente preocupação com a questão ambiental, com a conseqüente adequação dos produtos e processos à química verde. Com a descontinuidade do uso do mercúrio e, por conseqüência, da polarografia, nas duas últimas décadas, outros materiais eletródicos passaram a ganhar mais espaço e o

uso do carbono (nas suas mais diversas formas, dentre as quais os “diamantes”, nanotubos, grafenos, etc.) e de metais nobres (ouro, platina, paládio, prata e cobre) são muito comuns nos dias atuais.

Além da diversificação dos materiais eletródicos, a modificação da superfície dos eletrodos também cresceu muito nos últimos anos. Em um eletrodo modificado, a superfície eletródica é alterada por meio da inserção de outras espécies nesta superfície. Este recobrimento pode ser realizado de várias formas, dentre as quais se destacam a modificação química, adsorção, deposição física, eletroadsorção ou por plasma. Quando o eletrodo encontra-se modificado, as espécies eletroativas têm contato direto com o material utilizado para a modificação, que atua como mediador nas reações redox entre as espécies eletroativas e o eletrodo [23]. Porém, em certos casos, utilizando eletrodos modificados com filmes poliméricos (como Náfion ou acetato de celulose), o processo de eletrodo ocorre na superfície eletródica. Como resultado, a modificação pode inibir processos indesejáveis e facilitar outros, desejáveis, sendo assim uma ferramenta importante para obter melhora na seletividade, característica fundamental para análise em matrizes complexas.

Dentre os materiais utilizados na modificação de eletrodos destacam-se o mercúrio, o bismuto e alguns polímeros condutores como a polivinilpiridina (PVP) e o polivinilferroceno (PVF), porfirinas e ftalocianinas (além do Náfion[®] e acetato de celulose, citados acima). Eletrodos modificados com porfirinas foram aplicados por Quintino e colaboradores para análise de metabissulfito de sódio e paracetamol em formulações farmacêuticas [24,25]. Muñoz e colaboradores também fizeram uso de eletrodos produzidos a partir de CDs modificados com platina para determinação de ácido ascórbico em fármacos [26]. A análise de traços de metais com eletrodos modificados com bismuto foram aplicados para determinação simultânea de cobalto e níquel por Hutton e colaboradores [27] e também para determinação de Cr(VI) por Lin e colaboradores [28]. Eletrodos modificados com mercúrio foram aplicados por Tanguy e colaboradores para a determinação de traços de Sb^{+3} em água do mar [29] enquanto Lund e Salberg [30] realizaram a determinação simultânea de cobre, chumbo e cádmio, na mesma matriz. O uso de eletrodos modificados por eletrodeposição de mercúrio sobre eletrodos sólidos (carbono vítreo e platina são os mais utilizados) constitui em uma alternativa para obter eletrodos que, uma vez modificados, apresentam

desempenho semelhante ao dos eletrodos de mercúrio usados na polarografia convencional.

Eletrodos obtidos a partir de materiais alternativos também são opções interessantes e de baixo custo para a obtenção de sistemas eficientes de análise voltamétrica, especialmente para sistemas de análise em fluxo. Nascimento e colaboradores demonstraram as potencialidades do arranjo de microeletrodos de ouro obtidos a partir de chips eletrônicos [31]. Neste trabalho é descrito o processo de confecção e caracterização eletroquímica do arranjo de microeletrodos, é demonstrado também o desempenho do sistema proposto para determinações de cádmio em baixas concentrações, com a modificação dos microeletrodos com filme de mercúrio e pré-concentração. Augelli e colaboradores propuseram um sistema de análise em fluxo com detecção amperométrica aplicado à determinação de cobre em aguardente utilizando o arranjo de microeletrodos de ouro obtidos a partir de microchips [32]. O método proposto apresenta ótima linearidade e reprodutibilidade, além de elevada frequência analítica (60 a 90 determinações/hora).

O uso de CDs de ouro para a obtenção de eletrodos de baixo custo (CDtrodos) foi descrita por Angnes e colaboradores [33]. O processo consiste na remoção com HNO_3 concentrado da camada polimérica que protege o filme de ouro e permite obter dezenas de eletrodos a partir de um único CD. Os filmes de ouro dos CDtrodos possuem espessura da ordem de 50 a 100 nanômetros e esta característica estrutural facilita a construção de eletrodos com uma das dimensões extremamente reduzida. Além da caracterização e comparação do desempenho frente a um eletrodo comercial, foram feitas aplicações em sistemas estacionários (determinação simultânea de cobre e mercúrio por stripping potenciométrico) e em fluxo (detecção amperométrica de ferricianeto) e, em ambos os casos, os resultados obtidos foram muito satisfatórios [33]. Posteriormente, a transferência de máscaras de toner proposta por Richter e colaboradores para a produção de eletrodos mostrou-se interessante para a obtenção de CDtrodos de área reprodutível com baixo custo e instrumental simples [34].

3.3 - Manganês

3.3.1 - Características, Importância e Toxicidade

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, sendo o décimo segundo elemento mais abundante e dentre os metais ocupa a quinta posição. Sua ocorrência mais comum é na forma de óxidos, carbonatos e silicatos. A pirolusita (MnO_2) é o minério de manganês mais comum [35] e o seu beneficiamento constitui o principal processo de obtenção do metal.

Na forma elementar possui pouca aplicação, mas é muito utilizado na fabricação de pilhas, vidros e na composição de ligas metálicas (especificamente nos aços), melhorando propriedades de forjamento, resistência, rigidez, resistência ao desgaste e atuando como agente redutor e dessulfurador. Siqueira descreve uma série de outras aplicações relevantes do manganês na indústria [36].

O manganês é um mineral essencial para o organismo e os alimentos são a sua principal fonte. Alguns alimentos, como cereais e nozes, possuem teores do metal acima de 41 e 47 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, enquanto outros possuem níveis mais baixos, como o leite e seus derivados (de 0,02 a 0,49 $\mu\text{g/g}$). A quantidade de manganês absorvida vai depender da dieta do indivíduo e um exemplo típico é a ingestão de chá: uma xícara de chá média pode conter de 0,4 a 1,3 miligramas de manganês. Assim, pessoas que consomem mais chá estão sujeitas a ingerir quantidades maiores deste metal, em comparação com pessoas que não tenham hábito semelhante [37]. A alimentação supre as quantidades de manganês necessárias ao bom funcionamento de vários processos metabólicos importantes, como por exemplo, na composição da enzima *súperóxido dismutase*, principal enzima antioxidante das mitocôndrias e no metabolismo de carboidratos e colesterol.

No entanto, quando presente no organismo em elevadas quantidades, o manganês pode causar efeitos tóxicos a diferentes níveis, sendo os mais preocupantes os que afetam o sistema nervoso central. Quanto a efeitos agudos a toxicidade oral e dérmica do manganês é pouco significativa devido à baixa

solubilidade do metal, mas alguns estudos sugerem que a exposição a altas concentrações ambientais pode provocar inflamação nos pulmões (pneumonia química) [37]. A exposição moderada por longos períodos causa transtornos neurológicos graves, levando a uma doença chamada “manganismo”, que em estágios avançados apresenta características clínicas semelhantes às do mal de Parkinson.

Casos de manganismo provenientes de ingestão acidental de manganês e/ou seus compostos são reportados na literatura [38], porém a maioria dos casos são originados da exposição ocupacional. Esta exposição é muito comum em indústrias siderúrgicas, metalúrgicas, de baterias e em atividades onde é feito uso intensivo de soldas. Nestas atividades os trabalhadores estão expostos a vapores ricos em manganês principalmente na forma de “aerodispersóides” (poeiras e/ou fumos).

Neste trabalho é dada atenção às amostras coletadas em indústrias cimenteiras, especificamente cimento e clínquer, e a determinação de manganês nas mesmas. O desenvolvimento de metodologias analíticas que permitam monitorar manganês nestas amostras corrobora com a crescente problemática de exposição ocupacional de trabalhadores nas unidades fabris em que se pratica a co-incineração de resíduos [39], onde existe um incremento nas emissões dos mais variados poluentes [40-42], dentre eles, os metais pesados [39,41,43]. A análise do teor de manganês nestas matrizes se faz necessária e se fundamenta na sua baixa volatilidade (diferentemente de elementos como Hg, Tl e As), durante o processo produtivo o mesmo tende a ser incorporado ao clínquer e, conseqüentemente, ao cimento [44].

3.3.2 – *Saúde Ocupacional versus Manganês*

Dentro das perspectivas dos direitos fundamentais do trabalhador em usufruir uma boa e saudável qualidade de vida, na medida em que não se podem dissociar os direitos humanos e a qualidade de vida verifica-se, gradativamente, a grande preocupação com as condições do trabalho.

A primazia dos meios de produção em detrimento da própria saúde humana é fato que, infelizmente, vem sendo experimentado ao longo da história da sociedade moderna. As doenças aparentemente modernas (stress, neuroses e as lesões por esforços repetitivos) há séculos vêm sendo diagnosticadas.

Os problemas relacionados com a saúde se intensificaram a partir da Revolução Industrial. As doenças do trabalho aumentam em proporção à evolução e a potencialização dos meios de produção, com as deploráveis condições de trabalho e de vida das cidades [45].

No Brasil, a Fundação Jorge Duprat de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO) desenvolve pesquisas relacionadas à higiene e segurança ocupacional. Na “divisão de agentes químicos” são realizadas pesquisas referentes à análise, controle e monitoramento de agentes químicos perigosos do ponto de vista ocupacional nos mais variados setores de trabalho.

Em termos ocupacionais, o manganês é um elemento que tem merecido atenção em vista da sua toxicidade, que se pronuncia quando há exposição por períodos prolongados por parte dos trabalhadores. Locais de trabalho onde comumente se verifica a exposição a material particulado rico em Mn são as fundições, mineração, siderúrgicas e nas operações com solda, porém nas indústrias cimenteiras a exposição ao manganês também existe devido à composição dos combustíveis fósseis utilizados nos altos fornos (quando se empregam combustíveis alternativos o teor de manganês tende a ser maior) e da escória de siderurgia (que contém de 5 a 15% de MnO), que é um ingrediente na formulação de certos cimentos. Além disso, as demais matérias primas como o calcário e a argila, podem conter manganês na forma de impurezas. Durante o processo de produção as matérias primas sofrem sucessivos processos de moagem, o que torna o ambiente fabril rico em material particulado em suspensão. Como a principal via de contaminação por manganês é o trato respiratório [37], o contato com a poeira é uma forma de exposição ocupacional relevante (vale lembrar que, em muitos casos, os trabalhadores não utilizam os equipamentos de proteção individual necessários para a realização das suas atividades). Além disso, durante a utilização do cimento na construção civil pode haver contato deste com a pele (durante as atividades de preparo do cimento para aplicação) e também com trato respiratório (devido à baixa granulometria do cimento, que, quando manipulado, favorece a formação e constante ressuspensão de poeira).

O manganismo é uma doença provocada pelo acúmulo de manganês no organismo e se caracteriza por causar severos danos ao sistema nervoso central, apresentando, em estágios avançados, sintomas semelhantes aos do mal de Parkinson. Muitos autores apresentam dados experimentais relevantes acerca dos distúrbios neurológicos decorrentes da exposição ambiental e ocupacional ao manganês [46,47]. Nestes trabalhos é ressaltada a similaridade entre os sintomas de manganismo e o mal de Parkinson. O trabalho de revisão de Levy e Nasseta [48] apresenta uma síntese dos efeitos neurológicos do manganês em seres humanos e afirma que se trata de uma síndrome Parkinsoniana e irreversível.

O estudo de Gorell e colaboradores sugere que a exposição a cobre ou manganês por períodos superiores a 20 anos possui grande associação com o desenvolvimento do Mal de Parkinson [49]. Olanow sugere que o “Parkinsonismo” devido à intoxicação por manganês difere do “Parkinsonismo” de origem idiopática, ou seja, embora sejam moléstias que apresentem sintomas semelhantes, diferem do ponto de vista clínico [50]. Em trabalho recente, Lucchini, Martin e Doney [51] também sugerem que manganismo e mal de Parkinson são condições médicas distintas, além disso, eles sugerem que os mecanismos de exposição crônica a níveis baixos não são totalmente compreendidos, porém as pesquisas têm demonstrado que indivíduos expostos ao manganês apresentam um risco maior de desenvolver distúrbios de Parkinson.

Sintomas perceptíveis de manganismo são verificados apenas após a exposição por longos períodos. Mergler e Baldwin afirmam que é possível detectar sinais precoces de disfunção neurotóxica associada à exposição ocupacional e ambiental ao manganês [52]. Estes autores ainda sugerem algumas alterações decorrentes de distúrbios causados por manganês, como a desaceleração de funções motoras, aumento da incidência de tremores nos membros, possíveis déficits intelectuais e alterações de humor.

Os indicadores biológicos utilizados para a avaliação da exposição ao manganês não são inteiramente satisfatórios, uma vez que não há uma relação razoável entre a exposição ao metal, níveis biológicos do manganês e a intensidade dos efeitos [53]. Esta incerteza provavelmente é o resultado da movimentação relativamente rápida de manganês absorvido em contraste com a

progressão lenta da doença [54]. O monitoramento do manganês no sangue e na urina auxilia na confirmação da exposição ao metal, mas não se correlaciona com exposição passada ou intoxicação crônica. No Brasil, a norma regulamentadora nº 7 (NR 7), do ministério do trabalho e emprego (MTE) [55], estabelece a elaboração e implementação do *programa de controle médico de saúde ocupacional* (PCMSO) mas não está previsto o controle biológico de manganês.

Faz-se necessário o monitoramento dos níveis de manganês aos quais os trabalhadores estão expostos no ambiente de trabalho e isso somente é possível por meio da análise dos materiais por eles manipulados e da atmosfera local. Muitos órgãos internacionais, como a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) e a *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) determinam os limites de exposição ocupacional (ou não) aos mais variados poluentes, dentre eles o manganês.

O ministério do trabalho e emprego também preconiza na norma regulamentadora nº 15 (NR 15) [56] os limites de exposição a agentes químicos insalubres, mas não são fornecidos limites de tolerância para o manganês, a norma indica o uso do limite da ACGIH quando este não existir na mesma. O *threshold limit value* (TLV) – *time weighted average* (TWA) para o manganês na ACGIH é $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ de ar [57]. O TLV-TWA estabelece a concentração média ponderada pelo tempo de exposição para a jornada de 8h/dia, 40h/semana, à qual praticamente todos os trabalhadores podem se expor ao agente químico em questão, repetidamente, sem que este apresente efeitos nocivos.

3.3.2.1 - Produção de Cimento e Impacto Ambiental

A origem histórica do cimento tem cerca de 4500 anos, no antigo Egito, onde já era utilizada uma mistura que continha gesso calcinado para a construção de monumentos. O cimento “Portland” foi desenvolvido por Joseph Aspdin em 1824 e recebeu este nome em homenagem a ilha de Portland, na Inglaterra, onde havia rochas de cor, durabilidade e solidez semelhantes à do cimento por ele desenvolvido. No Brasil o marco da implantação da indústria

cimenteira ocorreu em 1924, quando a Companhia Brasileira de Cimento Portland fundou uma fábrica de cimento em Perus, na região metropolitana de São Paulo [58].

A atividade cimenteira vem crescendo rapidamente nos últimos anos e, atualmente, para atender a demanda de consumo do país existem, em operação no Brasil, 70 fábricas de cimento, que juntas, possuem capacidade instalada de 67 milhões de toneladas de cimento por ano [59].

O processo de produção do cimento tem início com a extração da argila e do calcário, seus constituintes principais. As matérias primas são então misturadas em uma proporção de cerca de 90% de calcário e 10% de argila, dependendo das características químicas do material disponível. Feita a dosagem, a mistura é moída em um moinho de bolas, barras ou rolo, onde ocorre a homogeneização da mistura e sua pulverização, de modo a reduzir o tamanho médio das partículas a 0,05 mm.

A mistura é levada então para a parte mais importante do processo de fabricação do cimento: a etapa de clínquerização. A farinha (como é comumente chamada a mistura de calcário e argila) é introduzida em um forno (passando antes por pré-aquecedores que aproveitam o calor dos gases produzidos no próprio forno) rotativo, constituído por um cilindro de aço revestido por tijolos refratários, com comprimento de 50m a 150m e 6m de diâmetro. A mistura é calcinada até 1450°C, resultando no clínquer, principal constituinte do cimento.

Um resfriador promove a redução da temperatura a 80°C, aproximadamente. A clínquerização se completa nessa etapa, onde ocorre uma série de reações químicas que influenciarão diversos parâmetros, dentre os quais a resistência química do concreto nas primeiras idades, o calor de hidratação, o início da pega e a estabilidade química dos compostos.

São realizadas então uma série de adições ao clínquer, entre as quais as mais importantes são o gesso, a escória de alto forno, material pozolânico, além do próprio calcário, em proporções que variam de acordo com o tipo de cimento a ser produzido.

A Figura 2 ilustra o processo global de produção do cimento.

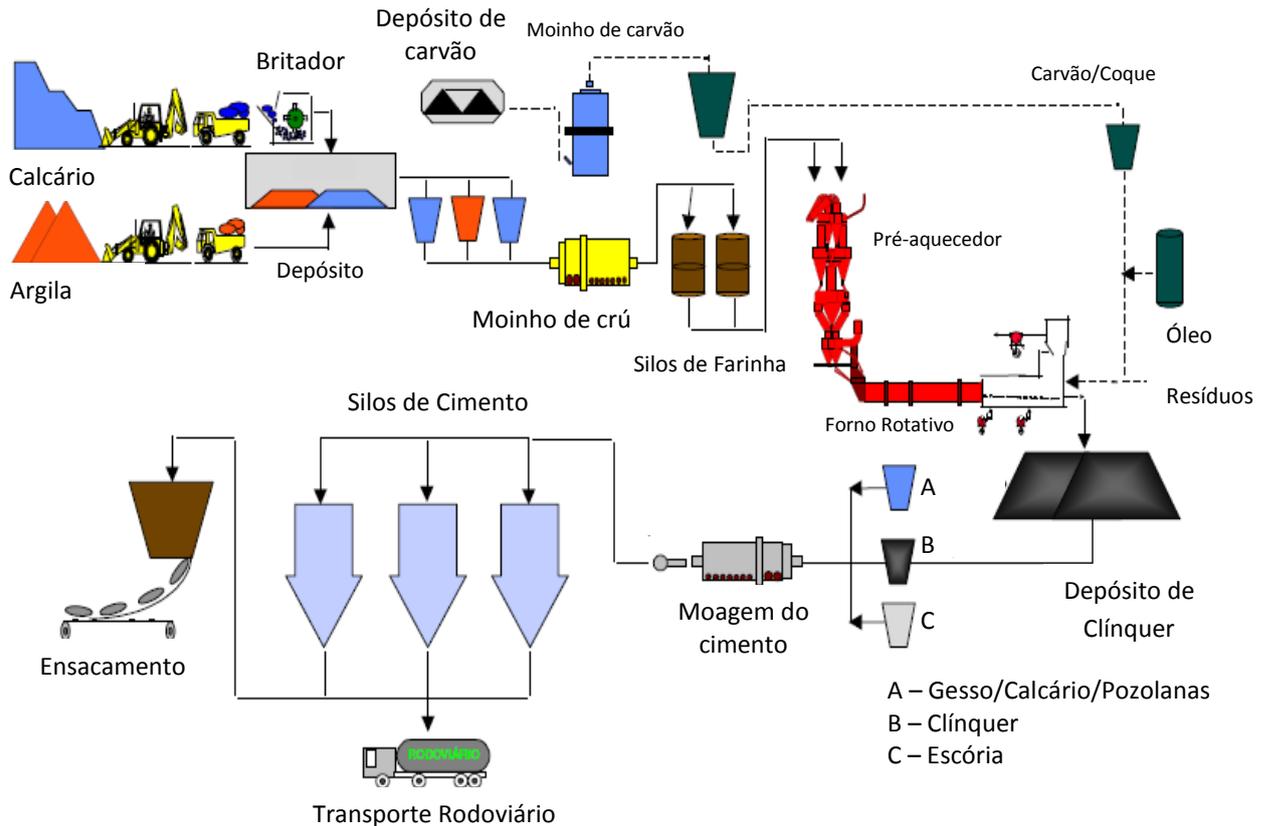


Figura 2: Fluxograma de produção do cimento

Dada a necessidade de se alcançar altas temperaturas na etapa de clínquerização, a produção de cimento depende fundamentalmente de energia. Tradicionalmente, utilizam-se combustíveis fósseis, como carvão, óleo combustível e coque de petróleo. O co-processamento (ou co-incineração) é uma técnica de utilização de resíduos industriais a partir do processamento desses como substituto parcial de matéria-prima e/ou de combustível no sistema forno de produção de clínquer, na fabricação de cimento. O co-processamento é regulamentado nacionalmente pela resolução CONAMA 264/1999 [60], que proíbe a utilização de alguns tipos de resíduos, tais como os provenientes de serviços de saúde, radioativos e solventes organoclorados. A mesma resolução determina os limites máximos de emissão em plantas que praticam o co-processamento. No estado de São Paulo, a CETESB, através da norma técnica P4.263 [61], impõe limites de emissão ainda mais rigorosos.

A co-incineração de resíduos é uma tentativa de reduzir o uso de combustíveis fósseis e, ao mesmo tempo, aproveitar resíduos potencialmente

perigosos como fonte de energia. Para tanto, os resíduos precisam ser triturados (quando sólidos) e misturados de forma a adquirir algumas propriedades (principalmente do ponto de vista de teor calorífero) semelhantes aos combustíveis normalmente usados. Esse coquetel de resíduos, chamado genericamente de *blend*, é então misturado à matéria prima, ou adicionado nos fornos por algum sistema específico de alimentação. Uma primeira parte dos poluentes gerados no forno é destruída pelas altas temperaturas, uma segunda parte é incorporada ao clínquer e há ainda uma terceira parte que é dispersa juntamente com as emissões atmosféricas, causando diversos impactos sobre o meio ambiente e a saúde das pessoas que vivem no entorno das fábricas ou que trabalham dentro delas [39].

Abinbola, Kehinde-Philips e Olatunji [41] avaliaram o teor de metais (Cd, Pb, Cu, Zn e Ni) por ICP-OES, nas matérias primas e na poeira emitida por uma fábrica de cimento, localizada na Nigéria. Os autores constataram que os metais analisados encontram-se em concentração superior à média mundial para as mesmas amostras e que, no período avaliado, houve um crescimento dos casos notificados de problemas de pulmão, coração, pele, rim e câncer. Não existem provas conclusivas para estabelecer uma relação entre o aumento de casos notificados e as emissões de metais pesados da fábrica. No artigo, os autores não informam qual tipo de combustível é utilizado no forno de clínquer.

Em Lengerich, na Alemanha [62], houve elevada emissão atmosférica de tálio decorrente do uso de refugo de pirita que continha cerca de 400 mg/kg de Tl como fonte de óxido de ferro. Este foi um dos primeiros e principais casos de contaminação decorrente da co-incineração de resíduos.

A influência do co-processamento de pneus e lodo de estações de tratamento de esgoto nas emissões atmosféricas de dioxinas, furanos e metais pesados (Hg, Tl, As, Pb, Cr, Cu, Co, Mn, Ni e V) numa planta de produção de cimento foram avaliados por Conesa e colaboradores [63]. Os mesmos verificaram que ocorre um incremento nas emissões poluentes quando a razão pneu/combustível aumenta dentro do forno de clínquer. A análise dos metais foi realizada por ICP-MS.

Na literatura são encontrados vários casos de contaminações ambientais e aumento da incidência de problemas de saúde na população que vive em volta de fábricas de cimento onde se pratica a co-incineração. Milanez [39] apresenta uma série de estudos de saúde ocupacional e ambiental relacionados à produção de cimento e a co-incineração de resíduos, bem como os impactos decorrentes desta prática.

3.3.3 – Métodos Analíticos para a Determinação de Manganês

3.3.3.1 – Contexto Geral

Diversas técnicas podem ser aplicadas para a determinação do teor de manganês em uma amostra, como por exemplo, espectrofotometria, polarografia, análise por ativação neutrônica, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado [64]. Além destas técnicas ainda podemos citar o emprego da fotometria de chama [65] e de métodos volumétricos [11,66].

Atualmente, os métodos espectroscópicos são os mais aplicados para a determinação de baixas concentrações de manganês em várias amostras e a grande vantagem do emprego destes métodos são os baixos limites de detecção que podem proporcionar, além da possibilidade da análise direta de sólidos ou de suspensões, no caso da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite ou da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, respectivamente. A grande desvantagem dos métodos espectroscópicos é o custo de aquisição e manutenção dos equipamentos, que são elevados, além das dificuldades para sua utilização em análises “no campo”.

A maioria dos métodos normatizados (ou métodos “oficiais”) para análise de manganês prevê o uso de técnicas espectroscópicas na etapa de determinação analítica. Os métodos padrão da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) para análise de manganês em água para abastecimento recomenda o uso da espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) ou forno de grafite, em detrimento do método colorimétrico, descontinuado pela própria instituição. A determinação de manganês em gasolina pelo método ASTM também recomenda a FAAS. Outro exemplo é o método oficial da *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) para determinação de metais em ambientes de trabalho, que igualmente recomenda o uso da

absorção atômica e também a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Em alguns casos, onde os níveis de manganês na matriz são mais elevados, existem métodos colorimétricos [67] (p. ex. determinação de manganês em aço) e titulações de óxido-redução [11] (p. ex. determinação de manganês em minérios).

3.3.3.2 - Análise de Manganês por Técnicas Eletroanalíticas

3.3.3.2.1 - Eletroquímica do Manganês

As técnicas eletroanalíticas, em especial as voltamétricas, são muito interessantes para a determinação quantitativa de manganês nas mais variadas matrizes, fornecendo, em muitos casos, limites de detecção comparáveis aos obtidos por técnicas espectroscópicas e com a vantagem de utilizar instrumentação muito simples e de baixo custo.

Uma particularidade que faz a análise voltamétrica de manganês ser interessante é a grande variedade de estados de oxidação que o manganês pode apresentar [68], representado nas Figuras 3 (para o meio básico) e 4 (para o meio ácido).

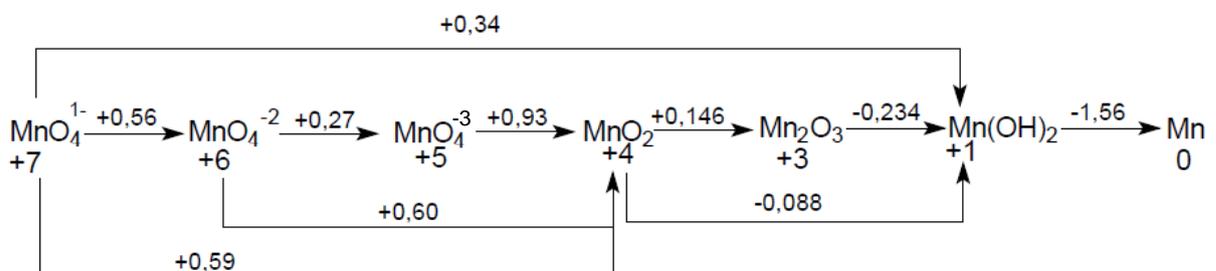


Figura 3: Diagrama de Latimer do manganês em meio básico: valores sobre as setas indicam o valor do potencial da reação redox *versus* eletrodo padrão de hidrogênio.

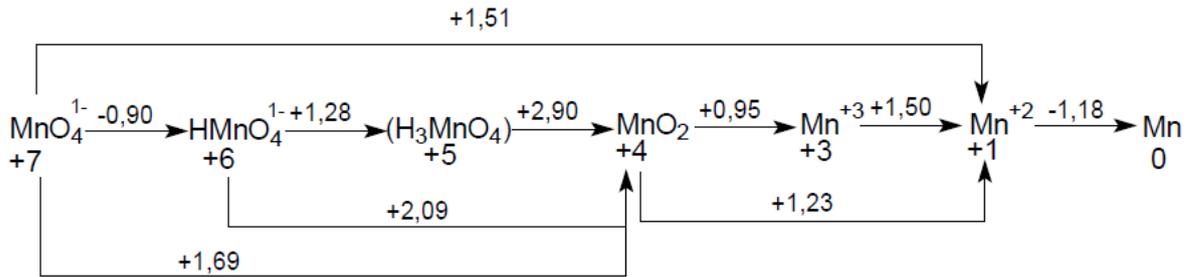


Figura 4: Diagrama de Latimer do manganês em meio ácido: valores sobre as setas indicam o valor do potencial da reação redox *versus* eletrodo padrão de hidrogênio.

Muitas são as possibilidades analíticas decorrentes da grande variedade de estados de oxidação que podem ser explorados e existem na literatura muitos estudos que descrevem o comportamento eletroquímico do manganês em diferentes meios, utilizando diversos eletrodos. Nijjer, Thonstad e Haarberg descrevem o processo de oxidação do Mn^{+2} e redução do MnO_2 sobre eletrodos de platina em meio ácido (H_2SO_4) [69], utilizando experimentos de voltametria cíclica e variação de parâmetros como temperatura, concentração de manganês e concentração do ácido. Os autores propõem que 1) a oxidação do Mn^{+2} a MnO_2 é governada por transferência de massa; 2) o aumento da concentração do ácido inibe a formação do MnO_2 e que 3) o mecanismo da reação é do tipo ECE (eletroquímico-químico-eletroquímico), com a formação de um composto intermediário (MnOOH – óxido hidróxido de manganês ou manganita).

Rogulski e colaboradores [70] descrevem o comportamento eletroquímico do MnO_2 sobre eletrodos de ouro com base em experimentos de voltametria cíclica, utilizando também como eletrólito o H_2SO_4 . Várias considerações do ponto de vista experimental e mecanístico decorrentes deste trabalho estão listadas na tabela a seguir.

Tabela 1: Considerações experimentais da eletroquímica do Mn^{+2} e MnO_2 sobre eletrodos de ouro segundo Rogulski e colaboradores [70]

<i>Consideração</i>	<i>Efeito</i>
Pré-ativação do eletrodo por ciclagem em H_2SO_4	A reação de oxidação do Mn^{+2} é facilitada
Variação da velocidade de varredura e concentração de Mn^{+2}	Podem ocorrer dois picos referentes à oxidação e três picos referentes à redução de espécies de manganês → Informações sobre o mecanismo das reações*
Aumento da concentração de Mn^{+2}	<ol style="list-style-type: none"> 1. Deslocamento do 1° pico de redução no sentido catódico** 2. Deslocamento do 2° pico de redução no sentido anódico e aumento da magnitude de sinal
Aumento da velocidade de varredura	<ol style="list-style-type: none"> 1. Deslocamento do 1° pico de oxidação em sentido anódico e discreta diminuição de magnitude de sinal 2. Diminuição da intensidade do 1° pico de redução 3. O 2° pico de redução se desloca em sentido anódico e se torna mais amplo 4. Aumento da magnitude de sinal do 3° pico de redução → aumento da $[Mn^{+3}]$ na vizinhança do eletrodo
Aumento da concentração de H_2SO_4	<ol style="list-style-type: none"> 1. Pouca influência na varredura anódica, mas grande influência nos processos catódicos: alteração nas posições e intensidades dos picos. 2. Maiores quantidades de MnO_2 são depositadas no eletrodo quando as concentrações de ácido são mais baixas
Agitação	<ol style="list-style-type: none"> 1. Deslocamento discreto do E_{pico} da 1ª oxidação 2. Maior corrente capacitiva catódica
Aumento da temperatura	<ol style="list-style-type: none"> 1. Incremento na I_{pico} com o aumento da temperatura, com leve deslocamento no sentido catódico 2. Maior corrente capacitiva na varredura catódica 3. Filmes de MnO_2 mais espessos são formados sobre o eletrodo

De acordo com a Referência 69: *a ocorrência de dois picos depende do material eletródico.

**ocorre o inverso quando se utiliza eletrodo de platina.

Os resultados deste estudo [70] mostram que a formação do MnO_2 sobre o eletrodo de ouro ocorre de acordo com as seguintes reações:



Este modelo mecanístico concorda com os modelos propostos por Nijjer, Thonstad e Haarberg [69], Paul e Cartwright [71] e Petitpierre, Comninellis e Plattner [72], que sugerem a ocorrência de um mecanismo ECE (eletroquímico-químico-eletroquímico).

O processo de redução do MnO_2 ocorre de acordo com as reações:



Muitos trabalhos sugerem variações e reações paralelas para demonstrar a estabilidade e/ou formação do íon Mn^{+3} e o desproporcionamento do MnOOH (instável em meio ácido), porém todas as situações descritas anteriormente variam em função das condições nas quais o experimento eletroquímico é realizado (material de eletrodo utilizado, natureza do eletrólito e seu respectivo pH, agitação, etc.).

Em todos os modelos propostos existe um ponto comum, que é fundamental para o desenvolvimento da metodologia proposta neste trabalho, o MnO_2 é mais facilmente depositado em soluções fracamente ácidas, neutras ou levemente alcalinas, ou seja, a eletrodeposição do MnO_2 e sua posterior redução são facilitadas quando se trabalha em meio com pH entre 6 e 9. A redução do MnO_2 em soluções muito ácidas ocorre de forma muito discreta, pois a quantidade de MnO_2 que se deposita nesta condição é pequena, ao passo que em meio fortemente alcalino o manganês pode precipitar na forma de $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

3.3.3.2.2 - Pré-concentração e análise de manganês

As técnicas de pré-concentração constituem uma das mais poderosas ferramentas que as técnicas voltamétricas podem oferecer, especialmente para a análise de metais. Sua notável sensibilidade é atribuída à combinação de uma etapa eficaz de pré-concentração do analito, seguida da determinação analítica, que gera um sinal extremamente favorável no que diz respeito à relação sinal/ruído. Uma vez que o analito é pré-concentrado sobre o eletrodo por fatores de 100 a 1000 vezes, os limites de detecção decrescem na mesma proporção quando comparados com medidas voltamétricas onde não é realizada a pré-concentração. As técnicas mais comuns de análise por redissolução são a voltametria de redissolução anódica, a voltametria de redissolução catódica, a voltametria de redissolução potenciométrica e a voltametria de redissolução adsortiva [73].

A voltametria de redissolução anódica (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry – ASV*) foi, inicialmente, aplicada ao eletrodo de mercúrio (sendo então chamada de polarografia de redissolução anódica) e consiste em pré-concentrar um ou mais metais sobre o eletrodo de trabalho, sendo que a pré-concentração é controlada pelo potencial de deposição, comumente de 0,3 a 0,5 V mais negativo que o potencial de pico (E_{pico}) do metal em questão. O tempo de deposição (acumulação) varia em função do nível de concentração do metal em questão, tipicamente de 30 segundos (faixa de 10^{-7} mol L⁻¹) até 20 minutos (faixa de 10^{-10} mol L⁻¹), havendo na literatura, entretanto, processos envolvendo tempos maiores de deposição. Na Figura 5 é apresentado um esquema que mostra a variação do potencial em função do tempo na voltametria de redissolução catódica e um voltamograma típico obtido para uma mistura de cobre e cádmio.

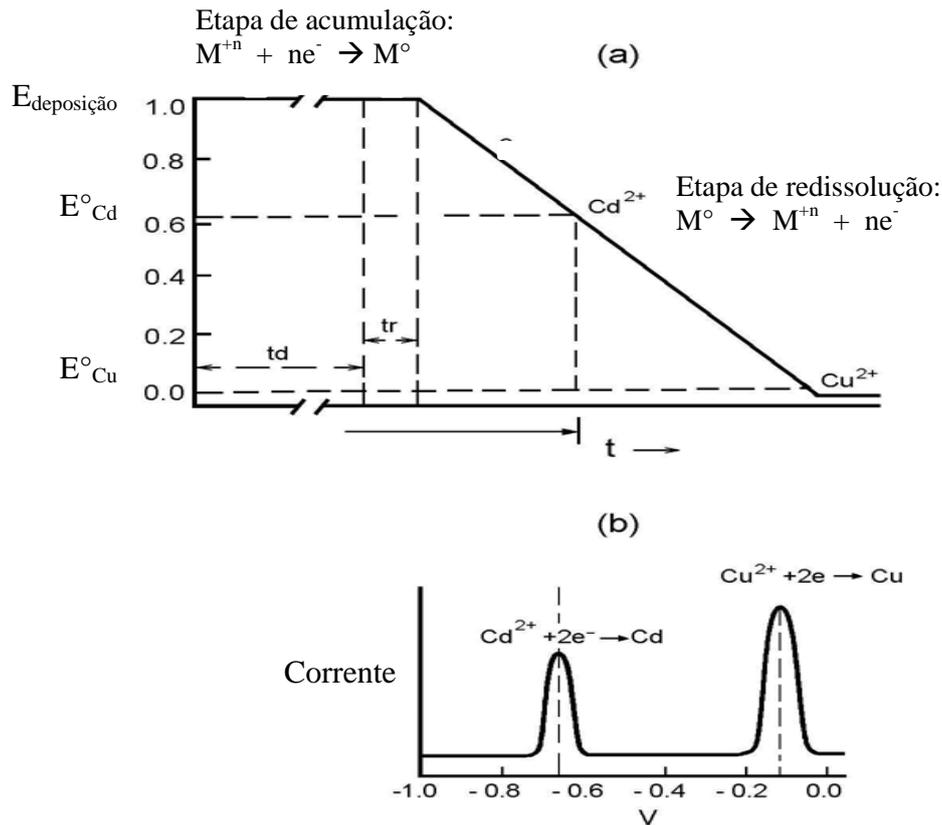


Figura 5: (a) Variação do potencial em função do tempo na voltametria de redissolução anódica, onde t_d é o tempo de deposição e t_r é o tempo de equilíbrio; (b) Voltamograma de redissolução hipotético para Cd e Cu.

A polarografia de redissolução anódica por pulso normal foi aplicada para determinação de impurezas de manganês e zinco em sais de cobalto e também em cobalto metálico por Lagrou e Verbeek [74], que obtiveram limites de detecção em torno de 10^{-8} mol L⁻¹ e ótimas porcentagens de recuperação (entre 95 e 98%) para o manganês. Colombini e Fuoco [75] aplicaram a polarografia de redissolução anódica por pulso diferencial na determinação de manganês, ferro e cromo em águas, alcançando limites de detecção na faixa de 10^{-9} mol L⁻¹ para o manganês. Em trabalho mais recente, Locatelli propôs um procedimento voltamétrico para determinação simultânea de Mn, Fe e Cr em amostras diversas utilizando um eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) e a polarografia de redissolução anódica com pulso diferencial [76]. Excelentes resultados foram obtidos para amostras certificadas de aço inoxidável, cimento e zinco. Foram alcançados limites de detecção de $8,5 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para o manganês.

A voltametria de redissolução anódica também pode ser aplicada a outros materiais eletródicos. Um exemplo recente é a determinação de manganês em água de um rio poluído, proposta por Lesven e colaboradores [77]. A determinação se baseia na deposição do manganês sobre um eletrodo de amálgama de prata rotativo e posterior redissolução anódica do Mn^0 depositado. O método se mostrou eficiente para a determinação de manganês entre $1,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando diversos tempos de deposição, dependendo do nível de concentração a ser determinado.

A voltametria de redissolução catódica (*cathodic stripping voltammetry* – CSV) é análoga a ASV, porém neste caso ocorre a deposição anódica do analito e posterior redissolução com varredura de potencial no sentido catódico. Aplicada ao eletrodo de mercúrio ela possibilita a determinação de diversos ânions (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , SO_3^{2-}), tióis e outras espécies que formam sais insolúveis com o mercúrio. Uma limitação dos eletrodos de mercúrio é sua estreita janela de potencial anódico, que torna os procedimentos envolvendo redissolução catódica pouco interessantes para o eletrodo de mercúrio. Eletrodos com maior janela de potencial anódico são mais interessantes para realizar redissolução catódica.

A literatura reporta o uso de platina, carbono vítreo, pasta de carbono e diamante dopado com boro para a análise de manganês por CSV. No fim dos anos 60, época áurea da polarografia, Hrabánková, Dolezal e Masin [78] propuseram uma metodologia para análise de manganês por CSV utilizando eletrodos de platina. Uma das justificativas do estudo e aplicação da platina como eletrodo de trabalho foi o fato de o manganês formar um amálgama muito diluído (o manganês possui baixíssima solubilidade no mercúrio) e por esta razão fornecer baixa sensibilidade ao método, inviabilizando sua determinação por ASV nos níveis propostos pelo trabalho. Os autores fazem uma discussão interessante sobre a relação entre o E_{pico} e o pH e sugerem que o uso de eletrodos rotativos aumenta a reprodutibilidade e a sensibilidade do método. A metodologia proposta é aplicada na determinação de manganês em hidróxidos de metais alcalinos.

Roitz e Bruland propõem o uso de eletrodos de carbono vítreo rotativo na determinação do Mn^{+2} dissolvido em águas costeiras e estuarinas [79]. É verificada concordância entre os resultados obtidos pela técnica eletroanalítica

em comparação aos resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. A pré-concentração associada à técnica de pulso diferencial possibilitou alcançar um limite de detecção de $6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Posteriormente, Banks e colaboradores apresentaram uma comparação entre ASV (utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro modificado *in situ* com bismuto) e CSV (utilizando eletrodos de pasta de carbono e diamante dopado com boro) e concluíram que tanto a ASV como a CSV com eletrodo de pasta de carbono não fornecem sensibilidade e reprodutibilidade adequadas, que são alcançadas com a CSV com eletrodos de diamante dopado com boro, que, adicionalmente, fornece resultados concordantes com a espectrometria de absorção atômica [80].

Eletrodos de diamante dopado com boro associados à voltametria de redissolução catódica por onda quadrada (do inglês, *Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry* - SWCSV) foram utilizados por Félix e colaboradores para a determinação de manganês em material particulado oriundo de uma empresa de fundição [81]. Os autores descrevem o processo de coleta, tratamento da amostra, determinação do manganês por SWCSV e o efeito de interferentes, além de informações mecânicas do processo de eletrodo, que corroboram com os dados da literatura apresentados no presente trabalho. O método proposto apresentou limites de detecção e quantificação da mesma ordem de grandeza que os obtidos por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Neste trabalho também foi demonstrado que os resultados obtidos pelas diferentes técnicas não apresentam diferenças estatisticamente significativas.

Jin, Xu e Miwa apresentam a preparação de um eletrodo compósito, constituído de grafite em pó e um copolímero de acrilonitrila-estireno (na proporção de 2 partes de grafite para 3 de copolímero, em massa) e suas aplicações na determinação de manganês por voltametria de redissolução catódica (CSV) [82]. O processo de fabricação consiste na dissolução do copolímero em solução de acetona/tolueno (80:20 v/v), seguida da adição do grafite em pó sob constante agitação e posterior precipitação do compósito por adição de metanol. O compósito obtido é homogeneizado mecanicamente sob aquecimento entre 130 e 140°C e extrudado em barras de 5 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro. Este eletrodo oferece menor corrente capacitiva quando

comparado a um eletrodo de carbono vítreo de mesmo diâmetro além de uma ampla faixa de concentração para determinação analítica de manganês ($3,6$ a $730 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$), incomum em procedimentos voltamétricos catódicos. Os autores ainda apresentam estudos de otimização do pH do eletrólito, tempo e potencial de deposição do MnO_2 sobre o eletrodo proposto e afirmam que os resultados obtidos com ele são comparáveis àqueles obtidos com eletrodos de carbono vítreo, embora não tenham sido realizadas aplicações em amostras reais, previstas para um estudo posterior.

Utilizando eletrodos fabricados a partir de resistores (Resistência nominal de 2Ω) Filipe e Brett propoem um método altamente sensível para determinação de manganês por SWCSV, utilizando como eletrólito uma solução de H_3BO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [83]. O estudo mostra o efeito do pH sobre o processo redox do manganês e a influência do potencial de deposição (E_{dep}) sobre a corrente de pico (I_{pico}) e a influência de vários interferentes. Estudos cronoamperométricos sugerem que é necessário pré-condicionar o eletrodo num potencial maior que o E_{dep} para que seja iniciado o processo de nucleação do MnO_2 sobre o eletrodo, esta etapa visa formar íons Mn^{+3} na vizinhança do eletrodo e forçar o equilíbrio dos processos de eletrodo no sentido da formação do MnO_2 . Uma vez iniciada a formação dos núcleos, o E_{dep} deve ser mais baixo para que o filme formado durante a deposição apresente maior estabilidade. Valores de E_{dep} maiores que $1,0\text{V}$ provocam diminuição do I_{pico} devido a baixa estabilidade do filme formado, porém o pré-condicionamento por 3 ou 10s neste potencial não gera perdas significativas de sinal.

O método proposto por Filipe e Brett apresenta duas faixas lineares de calibração ($0,02$ - $0,04 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,06$ - $0,12 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e se mostrou eficiente na determinação de manganês em sedimentos, fornecendo resultados concordantes com técnicas espectroscópicas, além de um limite de detecção de $4,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

Podemos citar ainda o trabalho de El-Maaly e El-Hady [84], que empregaram a SWCSV com eletrodos de carbono vítreo para a determinação de manganês em açúcar, cimento e fertilizantes, obtendo sensibilidade e limites de detecção comparáveis aos encontrados na literatura. No mesmo estudo foi feita uma comparação entre os resultados obtidos com eletrólito ácido acético/hidróxido de amônio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH $4,0$ e em pH $9,0$, sendo que os

melhores resultados para a SWCSV foram obtidos em pH 9,0. Como visto nas reações de (1) a (5) o pH exerce notável influência nos processos de oxidação e redução do Mn^{+2} . Em pH neutro a levemente alcalino é mais favorável à oxidação do Mn^{+2} a MnO_2 , o que justifica a obtenção de melhores resultados por SWCSV em pH 9,0.

Jin e colaboradores propõem um sistema para determinação de manganês por SWCSV na presença de radiação ultrassônica [85]. O sistema consiste em uma célula eletroquímica de três eletrodos disposta numa gaiola de Faraday, a radiação ultrassônica é fornecida por um gerador de ultrassom do tipo sonda, sendo que a sonda fica imersa na solução eletrolítica e o gerador é posicionado do lado de fora da gaiola de Faraday. É verificado um incremento significativo de sinal em presença de radiação ultrassônica quando comparado ao sinal obtido para a mesma solução sob agitação mecânica. A sonoeletroquímica, neste caso associada a SWCSV, é uma ferramenta analítica interessante para a determinação de manganês em níveis de traços, visto que a faixa de calibração linear e o limite de detecção se relacionam diretamente com a intensidade do ultrassom. Os autores relatam ainda que elevadas intensidades de ultrassom levam a baixa reprodutibilidade.

A voltametria de redissolução potenciométrica (do inglês, *Potentiometric Stripping Analysis - PSA*) se assemelha à voltametria de redissolução anódica na etapa de deposição dos metais, onde o eletrodo é submetido a um potencial adequado. O processo de redissolução dos metais acumulados sobre o eletrodo é realizado de forma diferente. Na PSA, o controle potencioestático é removido após a pré-concentração e os metais concentrados são reoxidados por um agente oxidante presente na solução (O_2 ou Hg^{2+} , por exemplo) ou pela aplicação de uma corrente anódica constante sobre o eletrodo de trabalho. Durante a etapa de redissolução, é registrada a variação do potencial do eletrodo de trabalho. O tempo de redissolução de cada metal é proporcional à sua concentração, porém, para minimizar os efeitos da corrente capacitiva e melhorar a sensibilidade e resolução são construídos gráficos de $dI/dE \times E$. Quando a PSA recebe este tratamento matemático passa a ser chamada de *voltametria de redissolução potenciométrica derivativa (DPISA)*. Na Figura 6 é mostrado um potenciograma derivativo obtido por Muñoz e colaboradores para a determinação simultânea de cobre e chumbo em amostras de óleo combustível [86].

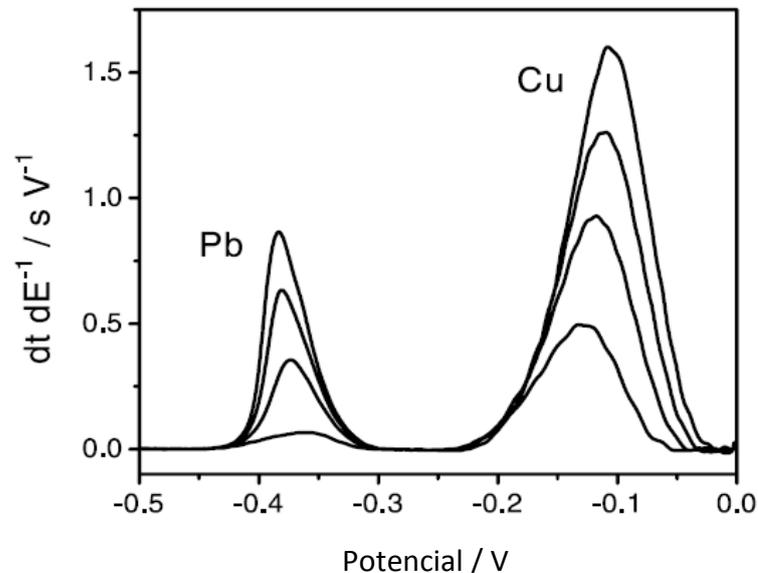


Figura 6: Potenciograma de redissolução derivativo aplicado para a determinação simultânea de cobre e chumbo em óleo combustível por Muñoz e colaboradores [86].

Além da determinação de cobre e chumbo em óleos, Muñoz e colaboradores determinaram com sucesso o teor de zinco em amostras de água de coco [87]. Em ambos os casos, os resultados obtidos por DPSA e os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite mostraram excelente concordância.

Através da DPSA é possível analisar (em alguns casos, simultaneamente) outras espécies, como Sn, Cd, Bi, Sb, Tl, Ga, In e Mn efetuando a deposição sobre eletrodos de mercúrio. Metais como Hg, Ag, Te e As podem ser determinados por DPSA sobre eletrodos de carbono ou ouro (que também são adequados para análise de outros metais).

A voltametria de redissolução adsortiva (do inglês, *Adsorptive Stripping Analysis – AdSV*) se baseia na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de adsorverem na superfície do material eletródico. Esta adsorção pode ocorrer espontaneamente na superfície de um eletrodo comum, de um eletrodo modificado ou ainda por meio de um agente que vai induzir a adsorção da espécie que se pretende analisar.

Neste caso, a acumulação não é baseada em processos faradaicos (como na ASV e CSV), o analito se mantém ligado ao eletrodo por ligações covalentes, troca iônica e/ou outros processos eletrostáticos. Como em todo processo de adsorção, a

quantidade de analito acumulada na superfície do eletrodo é uma função de muitos fatores, como solvente, material do eletrodo, força iônica, pH, transporte de massa, potencial e temperatura, podendo formar uma única camada ou múltiplas camadas.

A Figura 7 ilustra as etapas envolvidas na voltametria de redissolução adsortiva de um metal M.

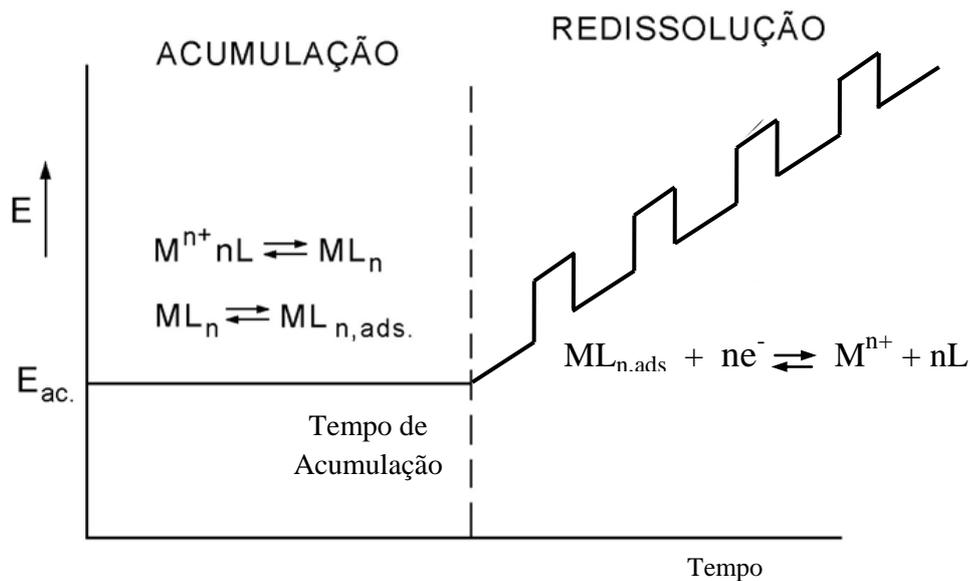


Figura 7: Acumulação e redissolução adsortiva de um metal M (L é um agente complexante adequado para induzir a adsorção de M).

A literatura reporta a determinação de manganês por voltametria de redissolução adsortiva em eletrodo de gota pendente de mercúrio, utilizando como complexantes o negro de eriocromo T [88] e também o 2-(5'-bromo-2'-piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-BR-PADAP) [89].

Muitos compostos orgânicos de interesse clínico e biológico podem também ser determinados por AdSV. Para exemplificar, em trabalho de revisão, Fojta [90] descreve as potencialidades e aplicações da eletroquímica dos eletrodos de mercúrio na investigação analítica e determinação da estrutura do DNA. Recentemente, Tyszczyk [91] empregou a AdSV na determinação *in situ* de Diazepam, Temazepam e Oxazepam em amostras de urina, utilizando eletrodos de filme de chumbo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Reagentes e soluções

Cloreto de potássio e sulfato de manganês monohidratado foram adquiridos da Sigma (St. Louis, Estados Unidos). Ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido clorídrico, ácido acético, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e peróxido de hidrogênio foram adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Ácido nítrico foi adquirido da Carlo Erba (Milão, Itália). Acetato de sódio e trietanolamina foram adquiridos da Lab Synth (São Paulo, Brasil).

Todas as soluções foram preparadas mediante dissolução ou diluição dos reagentes em água ou em eletrólito suporte adequado, utilizando água duplamente filtrada, submetida a um sistema de tratamento por osmose reversa e finalmente purificada no sistema Millipore Milli-Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

4.2 - Instrumentação

Para as medições voltamétricas foi utilizado um potenciostato Palm Sens (Palm Instruments, Houten, Holanda). Os estudos de voltametria cíclica e onda quadrada foram realizados em uma célula eletroquímica de 10 mL tendo um eletrodo de ouro comercial ($\varnothing = 2 \text{ mm}$), como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$ construído no próprio laboratório [92] como referência. Todos os potenciais apresentados neste trabalho são referentes a este eletrodo de referência.

As análises espectroscópicas foram realizadas num espectrômetro de absorção atômica de chama Varian (Santa Clara, Estados Unidos) modelo spectrAA 50B munido de uma lâmpada de cátodo oco para manganês modelo M-2908 da Perkin Elmer (Massachusetts, Estados Unidos).

Para o tratamento das amostras foram utilizadas uma chapa de aquecimento Fanen (São Paulo, Brasil) modelo 258 e um banho de ultrassom Eurosonics 50-60 Hz (São Paulo, Brasil).

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro modelo 827 pH lab (Metrohm, Herissau, Suíça) munido de um eletrodo de vidro combinado.

4.3 - Método

Como o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método para a determinação de manganês em amostras de cimenteiras (cimento e clínquer) utilizando a voltametria de redissolução catódica com eletrodos de ouro, inicialmente foi feito um estudo acerca das melhores condições do eletrólito (pH e concentração dos seus constituintes) e, posteriormente, dos parâmetros experimentais da voltametria de onda quadrada (frequência de pulso, incremento de pulso, amplitude de pulso e tempo de acumulação do MnO_2).

Paralelamente, foram avaliados diversos procedimentos para preparo das amostras, visto que esta é a etapa crítica em análise química [93], onde é maior o risco de contaminação e/ou perda do analito. Especial atenção foi dada a digestões ácidas assistidas por ultrassom, sem uso de HF.

Para avaliação dos resultados obtidos por SWCSV e verificação da exatidão do método proposto, as amostras foram analisadas paralelamente de acordo com o procedimento descrito na norma ABNT NBR NM 124:2009 – *Cimento e clínquer - Análise química - Determinação dos óxidos de Ti, P e Mn* – que prevê a análise de manganês por volumetria e, alternativamente, por espectrofotometria na região do visível ou espectrometria de absorção atômica [94].

4.3.1 – Preparo de Amostras

O clínquer e o cimento são constituídos majoritariamente de silicatos e aluminatos de cálcio [44], além de muitos outros compostos como óxidos de ferro,

manganês, cálcio, magnésio, sódio e potássio. Tanto o cimento quanto o clínquer são exemplos de matrizes complexas e de difícil solubilização. Normalmente são empregados ácidos concentrados e aquecimento para o tratamento de amostras de cimento e clínquer onde se pretende analisar manganês [76,94-99]. Alternativamente, quando a determinação é feita por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, é possível realizar a análise direta de sólidos [100].

Para a extração do manganês foram avaliados diversas metodologias de extração, utilizando ácidos concentrados (em diversas concentrações) + peróxido de hidrogênio e uma mistura de HNO₃ + HCl diluídos, associados ao aquecimento em chapa ou, alternativamente, em banho de ultrassom. Um resumo dos processos de extração avaliados se encontra na Tabela 2.

Tabela 2: Resumo dos procedimentos de tratamento das amostras de cimento e clínquer

<i>Massa da amostra (g)*</i>	<i>Solução extratora</i>	<i>Volume da solução (mL)</i>	<i>Aquecimento / Ultrassom</i>	<i>Filtração</i>
0,1-0,3	HCl**	10	Aquecimento	Sim
0,1-0,3	HCl**	10	Ultrassom	Sim
0,1-0,3	HNO ₃ **	10	Aquecimento	Sim
0,1-0,3	HNO ₃ **	10	Ultrassom	Sim
0,1-0,3	HClO ₄ **	10	Ultrassom	Sim
0,1-0,3	HCl*/H ₂ O ₂ *** (1:1)	10	Ultrassom	Não
0,1-0,3	HNO ₃ */H ₂ O ₂ *** (1:1)	10	Ultrassom	Não
0,1-0,3	H ₂ SO ₄ */H ₂ O ₂ *** (1:1)	10	Ultrassom	Sim
1,0	HCl 3 mol L ⁻¹	25	Aquecimento	Sim
1,0	HCl 3 mol L ⁻¹	25	Ultrassom	Sim
0,05-0,15	HCl 0,12 mol L ⁻¹ / HNO ₃ 0,15 mol L ⁻¹	25	Ultrassom	Sim

*Cimento ou clínquer / ** Ácidos concentrados / *** Peróxido de Hidrogênio a 30 %

Para o aquecimento em chapa as amostras e as respectivas soluções extratoras foram colocadas em béqueres de 100 mL cobertos com vidro de relógio. Para a imersão no banho de ultrassom, as amostras e respectivas soluções extratoras foram colocadas em frascos de polipropileno de 50 mL com tampa. Em todos os procedimentos da Tabela 2 o tempo de aquecimento ou de imersão no banho de ultrassom foi de 20 minutos e o volume final de solução foi 100 mL. Também foi necessária a correção do pH com solução de NaOH, para compatibilizar o pH do extrato e do eletrólito suporte. Os béqueres e frascos de polipropileno foram previamente limpos mediante imersão em HNO₃ a 20%.

Nos casos onde se utilizou a H₂O₂ combinada com HCl e HNO₃ em banho de ultrassom a filtração foi desnecessária pois a solução não apresentava sólidos em suspensão, ou seja, as amostras de cimento e clínquer foram solubilizadas na sua totalidade. Na ausência do H₂O₂ e na digestão com a mistura H₂SO₄/H₂O₂ não foi verificada solubilização total das amostras.

A literatura reporta o uso de HF na digestão de amostras de difícil solubilização e que contém silicatos, como solos e cimento [76,93,96,98]. Neste trabalho optou-se por métodos que não empregassem HF para o tratamento da amostra, por se tratar de um reagente perigoso, de difícil manipulação e que tornaria o tratamento da amostra e dos resíduos gerados mais complexo em termos operacionais.

4.3.2 – Tratamento e limpeza dos eletrodos e célula eletroquímica

Previamente às medidas voltamétricas, os eletrodos e a célula eletroquímica foram submetidos a um processo de limpeza, visando eliminar interferências decorrentes da contaminação do sistema.

O eletrodo de auxiliar e o eletrodo de referência foram limpos por imersão em solução de HNO₃ a 5% por 5 minutos, seguida de enxágüe com água deionizada. A célula eletroquímica foi imersa em solução de HNO₃ a 20% por 30 minutos e posteriormente enxaguada com água desionizada.

O eletrodo de trabalho foi imerso em solução de HNO_3 a 20% por 5 minutos, enxaguado e polido seqüencialmente em flanelas adequadas contendo alumina com granulometrias de 1,0 e 0,3 microns, respectivamente. Posteriormente, foi realizada a ativação do eletrodo de ouro por voltametria cíclica, cujos parâmetros experimentais estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros empregados para a ativação do eletrodo de ouro

<i>Eletrólito</i>	<i>Ciclos</i>	<i>E_{inicial} (V)</i>	<i>E_{final} (V)</i>	<i>Velocidade de varredura (mV s⁻¹)</i>
H_2SO_4 0,2 mol L ⁻¹	40	-0,2*	1,6*	100

**Potenciais referenciados ao eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl Sat.})}$*

A ativação do eletrodo de ouro é necessária para garantir uma resposta bem definida, que pode ser verificada pelo perfil voltamétrico que apresenta nas condições experimentais adotadas, já bem estabelecidas na literatura [101] e a periodicidade desta ciclagem se relaciona com a perda de sinal referente a redução do MnO_2 , ou seja, se a perda de sinal se mostra pronunciada se faz necessária a limpeza eletroquímica. Cabe mencionar que procedimentos alternativos para limpeza e ativação de eletrodos de ouro também podem ser encontrados na literatura [102-105]. Via de regra estes tratamentos fazem uso de polimento mecânico seguido de ciclagens em soluções de HCl ou H_2SO_4 em diversas concentrações e, de forma análoga ao procedimento adotado neste trabalho, utilizam diferentes intervalos de potencial, situados entre -1,0 e 2,0 V, versus $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{KCl sat.})}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Estudos por voltametria cíclica

Nesta seção serão descritos os experimentos realizados por voltametria cíclica, que visam determinar o eletrólito ideal, sua composição e pH ótimo para a resposta voltamétrica do manganês.

Os resultados obtidos aqui foram fundamentais para a otimização dos parâmetros analíticos na voltametria por onda quadrada, técnica utilizada na determinação quantitativa do manganês nas amostras de cimento e clínquer, que será descrita posteriormente.

5.1.1 - Eletrólito suporte

Para o desenvolvimento deste trabalho foram avaliados vários eletrólitos, como os tampões ácido acético-acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,7 amônia-cloreto de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9,0 e fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, além de soluções de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e trietanolamina/KOH em diversas concentrações. Para todos estes eletrólitos, o pico de redução do MnO_2 sobre o eletrodo de ouro se mostrou pouco pronunciado e, em certos casos, nem mesmo foi verificado sinal referente a redução do MnO_2 . Com base em informações da literatura [83], foi avaliado o eletrólito suporte $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{KCl}$, que mostrou uma boa resposta voltamétrica para o processo redox $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{+2}$ sobre o eletrodo de ouro, mostrado na Figura 8.

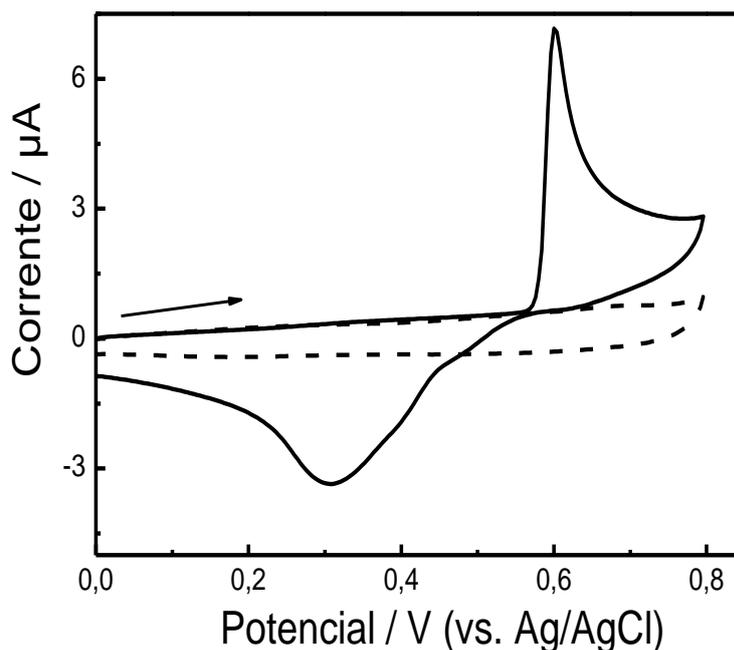


Figura 8: Voltamogramas cíclicos de uma solução de eletrólito suporte contendo $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ / $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ (linha tracejada) e de eletrólito + $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 (linha cheia). Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

As concentrações ótimas dos constituintes do eletrólito e o pH ideal foram posteriormente avaliados por voltametria cíclica, visando obter as melhores respostas voltamétricas referentes ao processo de redução do MnO_2 .

5.1.2 – Determinação do pH ótimo do eletrólito H_3BO_3 / KCl

Para avaliar o efeito do pH sobre a resposta voltamétrica do Mn^{+2} foi realizada a variação do pH do eletrólito H_3BO_3 / KCl , mantendo as concentrações utilizadas por Brett e Filipe [83], $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Foi utilizada uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 , preparada mediante diluição de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 diretamente na célula eletroquímica contendo o eletrólito, com pH previamente ajustado em 6,5 com $\text{NaOH } 0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

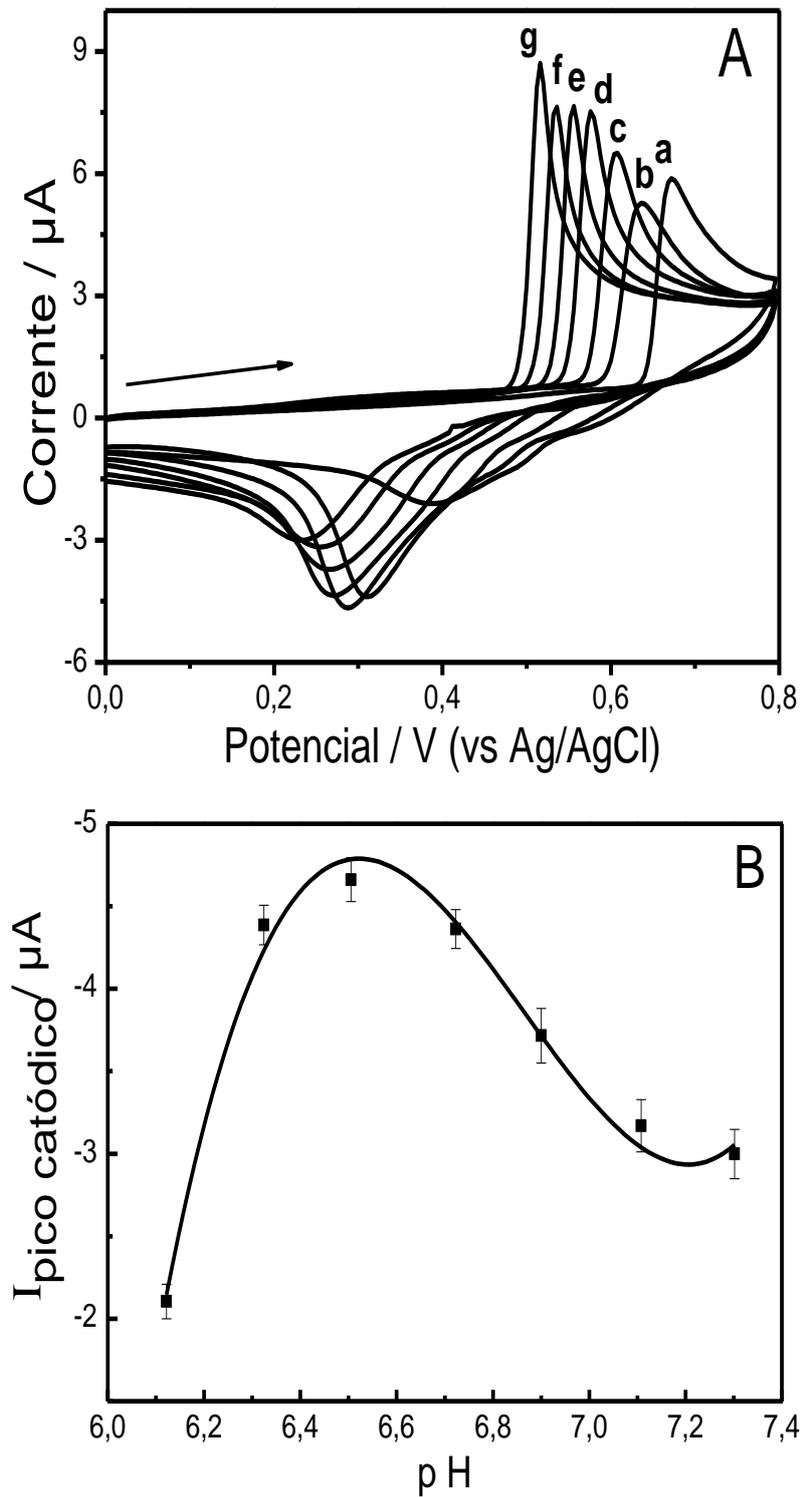


Figura 9: **A)** Voltamogramas cíclicos da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH: a) 6,12, b) 6,32, c) 6,50, d) 6,72, e) 6,90, f) 7,11, g) 7,30. **B)** Variação da corrente de pico catódica em função do pH do eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

O comportamento da corrente de pico catódica em função do pH mostra que em pH 6,5 a corrente de pico referente a redução do MnO_2 é mais acentuada, ou seja, há maior sinal de corrente neste pH, diferentemente do proposto por Brett e Filipe [83], que, utilizando eletrodos de carbono obtidos a partir de resistores, concluíram que o pH ótimo para a redução do MnO_2 era 7,2. Nos experimentos posteriores o pH do eletrólito foi ajustado a 6,5 com solução de NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

A redução do MnO_2 a Mn^{+2} é um processo dependente de íons H^+ (reações 4 e 5), por esta razão o potencial de pico catódico varia linearmente com o pH, de acordo com a equação de Nernst. A relação entre o potencial de pico catódico em função do pH (num intervalo de pH entre 6 e 8,7) é mostrada na Figura 10.

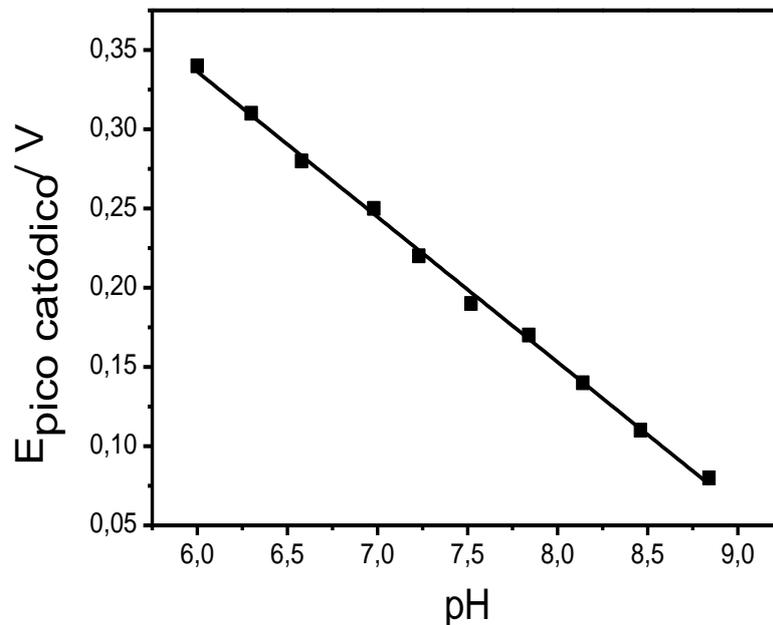


Figura 10: Variação do potencial de pico catódico em função do pH do eletrólito. $[\text{Mn}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

Uma vez determinado o pH ótimo para o sistema H_3BO_3 / KCl , foi avaliado o efeito da concentração de seus constituintes na resposta voltamétrica do sistema. Para tal foram avaliados os efeitos da variação das concentrações de KCl e, posteriormente, de H_3BO_3 , mantendo o pH do eletrólito em 6,5.

5.1.3 – Efeito da concentração de KCl

A variação da concentração de KCl no eletrólito promove alterações na resposta voltamétrica do sistema (Figura 11). Foi avaliada a variação da corrente de pico catódica em função da variação da concentração de KCl no eletrólito, mantendo constante a concentração de H_3BO_3 ($0,20 \text{ mol L}^{-1}$) e o pH 6,5. Os experimentos foram realizados com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

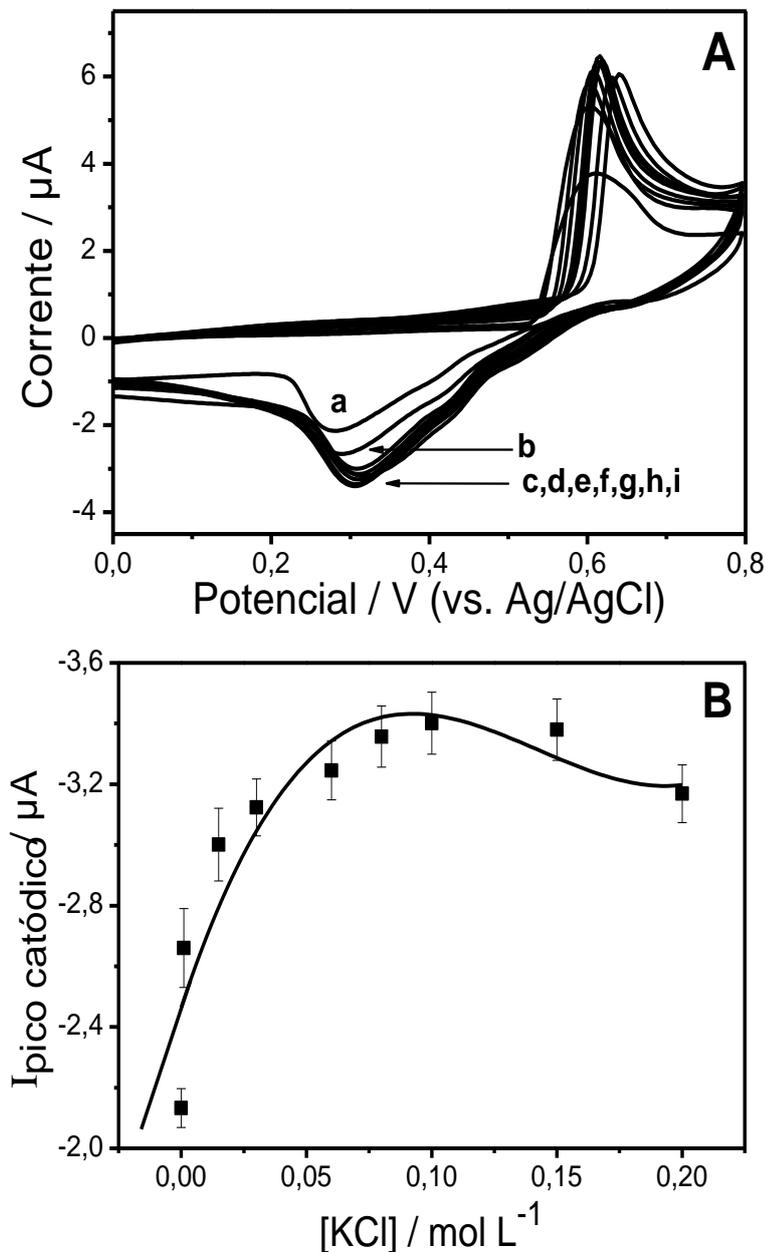
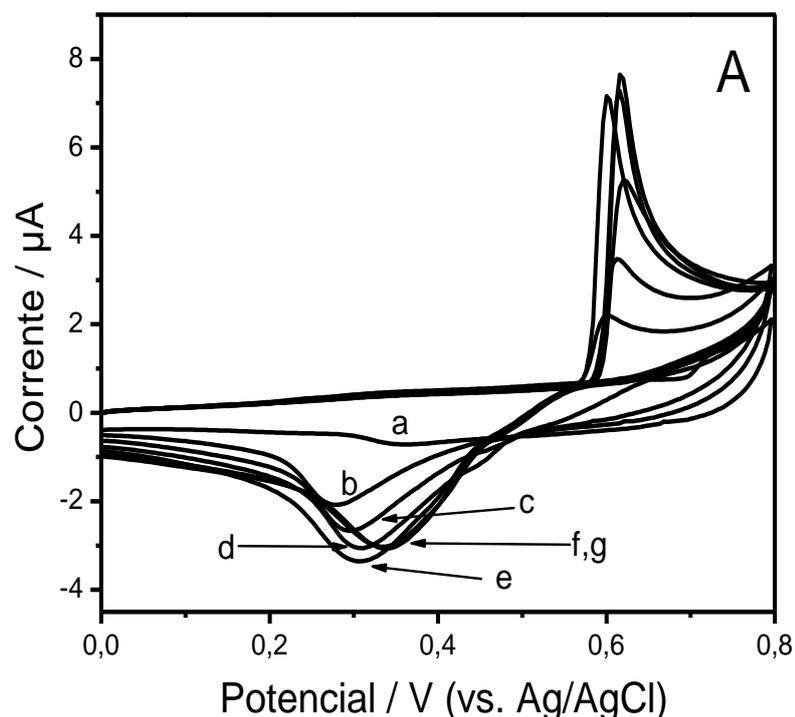


Figura 11: **A)** Voltamogramas cíclicos da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de KCl: a) zero, b) 0,010, c) 0,015, d) 0,030, e) 0,060, f) 0,080, g) 0,100, h) 0,150, i) 0,200 mol L⁻¹. **B)** Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de KCl. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl (concentração correspondente ao eixo X), pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

Na ausência de KCl no eletrólito o pico referente a redução do MnO_2 é atenuado de forma significativa. Em presença de KCl é verificado um ganho significativo na corrente de pico catódica (provavelmente devido a remoção dos óxidos de ouro da superfície eletródica, que é promovido pelo Cl^-), que se mantém até $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, concentração considerada ótima para o KCl no eletrólito, em concentrações superiores a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ não se verifica incremento de corrente.

5.1.4 – Efeito da Concentração do H_3BO_3

O estudo do efeito da variação da concentração de H_3BO_3 sobre o pico de redução do MnO_2 foi realizado visando ajustar a concentração deste de forma a obter o maior ganho possível de corrente catódica, uma vez que já foram otimizados o pH e a concentração de KCl. Nestes experimentos foi avaliado efeito da variação da concentração de H_3BO_3 , mantendo-se constante a concentração de KCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) e o pH 6,5. Na Figura 12 temos o perfil voltamétrico da solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 em várias concentrações de H_3BO_3 . Os experimentos foram realizados com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



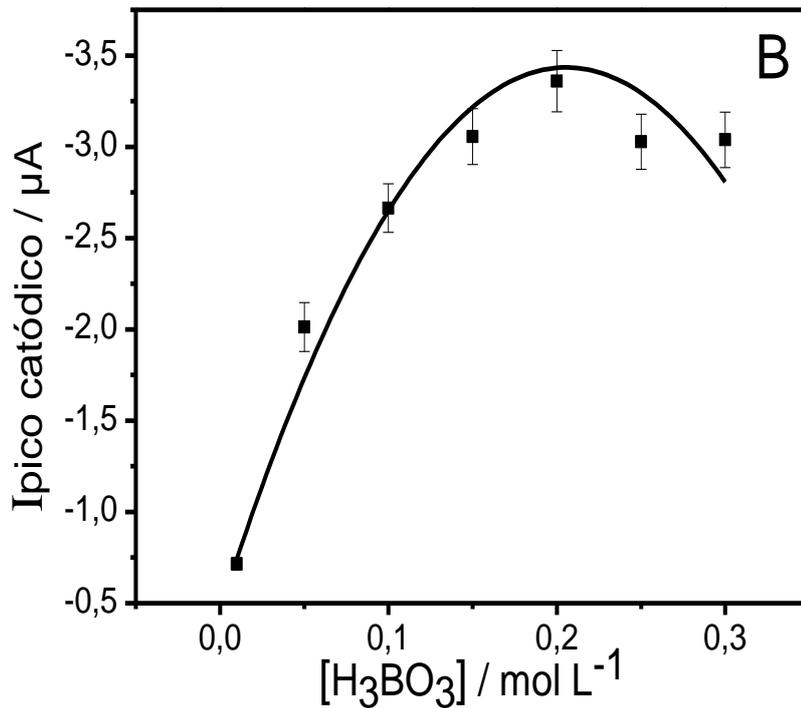


Figura 12: **A)** Voltamogramas cíclicos da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em diferentes concentrações de H_3BO_3 (mol L⁻¹): a) 0,010, b) 0,050, c) 0,100, d) 0,150, e) 0,200, f) 0,250, g) 0,300. **B)** Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de H_3BO_3 . Eletrólito H_3BO_3 (concentração correspondente ao eixo X) / KCl 0,10 mol L⁻¹, pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s⁻¹.

Os resultados obtidos nestes experimentos demonstram que com o aumento da $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ ocorre incremento da intensidade de corrente de pico catódica até 0,20 mol L⁻¹, valor escolhido como ideal em vista de não haver incremento da corrente de pico catódica em concentrações superiores.

5.1.5 – Verificação da faixa de trabalho do eletrodo de ouro

O eletrodo de ouro não possui uma janela de potencial anódico muito extensa, por esta razão, uma vez otimizado o pH e a concentração dos constituintes do eletrólito, foi realizado um estudo para estabelecer a “janela” de potencial anódico útil do ouro nestas condições. Para tal foram feitos sucessivos experimentos,

aumentando o valor máximo de potencial ao qual o eletrodo foi submetido, para verificar em que valor de potencial inicia-se a oxidação do ouro. Os resultados são mostrados na Figura 13.

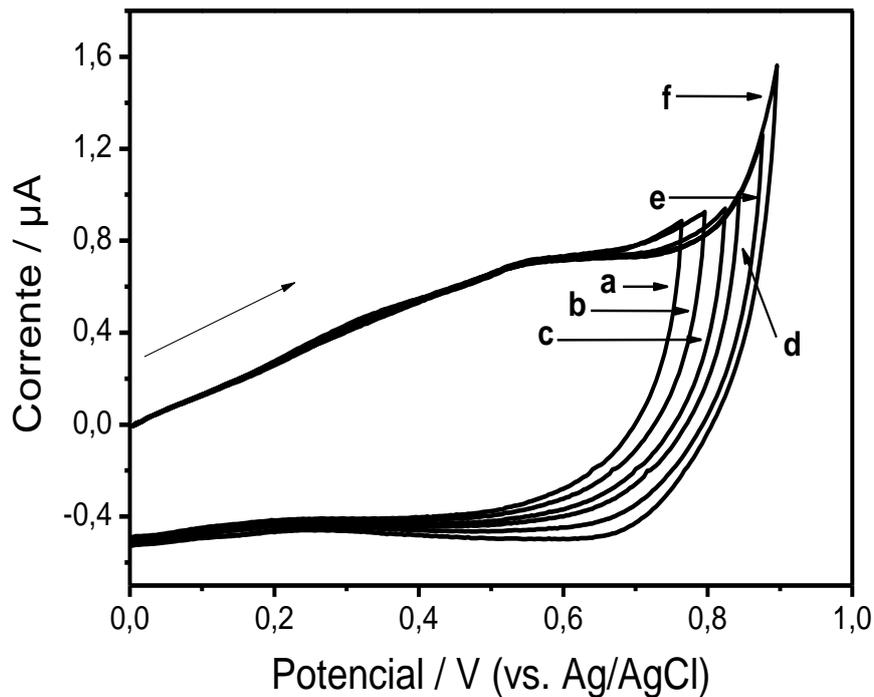


Figura 13: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro em eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Valor máximo de potencial, em volts, de cada ciclo voltamograma (início em 0,0 V): a) 0,77; b) 0,80; c) 0,83; d) 0,85; e) 0,88; f) 0,90. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

A oxidação do ouro se mostra mais pronunciada quando a varredura atinge valores superiores a 0,85V. Desta forma, convencionou-se que o potencial máximo aplicável ao eletrodo de ouro, neste eletrólito, é 0,83V (vs. Ag/AgCl). Este valor de potencial determina os limites da “janela” de potencial onde é possível realizar a acumulação do MnO_2 para posterior redissolução catódica, na voltametria por onda quadrada.

5.2 – Otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada é uma técnica eletroanalítica comumente aplicada para a determinação de baixas concentrações de metais em solução, principalmente quando é associada a ela uma etapa prévia que envolve a pré-concentração do analito na superfície eletródica [12,23].

Para realizar a análise de baixas concentrações de manganês utilizando a voltametria de onda quadrada foram determinadas as melhores condições operacionais (frequência de pulso, f , incremento de pulso, ΔE , amplitude de pulso, a e, posteriormente, o tempo de acumulação do MnO_2 , t_{acum}) para o sistema em estudo. Os experimentos foram realizados empregando uma solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ preparada em eletrólito suporte H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com pH ajustado a 6,5 (com NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$). Nos experimentos de otimização e, posteriormente, na determinação analítica, foi adotado como potencial de deposição (E_{dep}) $0,78 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{KCl sat.}}$). Este potencial foi escolhido em função dos sinais de corrente mais favoráveis do ponto de vista analítico.

Em todos os experimentos envolvendo voltametria de onda quadrada, a solução foi agitada mecanicamente (com agitador magnético) durante a etapa de acumulação do MnO_2 na superfície do eletrodo. A agitação mecânica da solução incrementa o transporte de Mn^{+2} à superfície do eletrodo, resultando em significativo aumento do sinal de corrente medido [12, 23].

5.2.1 – Variação da frequência de pulso (f)

O efeito da frequência sobre o sinal analítico foi avaliado no intervalo entre 5 e 40 s^{-1} . Verificou-se um aumento praticamente proporcional na corrente de pico catódica até $f = 30 \text{ s}^{-1}$, acima deste valor não houve incremento no valor da corrente de pico e sim uma pequena perda de sinal analítico, razão pela qual foi escolhido o valor de $f = 30 \text{ s}^{-1}$ como ideal. O experimento foi realizado mantendo-se constantes os valores de ΔE , a e t_{acum} , conforme mostrado na figura a seguir. Não foi verificada

variação no potencial de pico catódico com a variação de f . Para os experimentos posteriores foi fixado o valor de 30 s^{-1} para f .

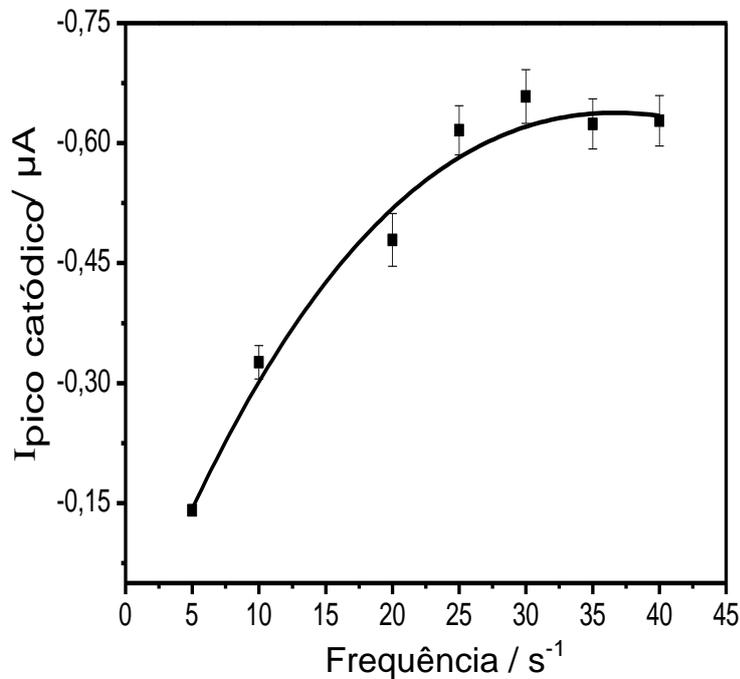


Figura 14: Variação da corrente de pico catódica da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função da frequência de pulso, f . Condições experimentais: $\Delta E = 4 \text{ mV}$; $a = 20 \text{ mV}$; $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$ e $t_{\text{acum}} = 90\text{s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5.

5.2.2 – Variação da amplitude de pulso (ΔE)

A variação do sinal analítico em função da amplitude de pulso foi avaliada no intervalo entre 5 e 60 mV. O comportamento da corrente de pico catódica é quase linear dentro da região estudada. Foi escolhido o valor de 35 mV como ideal em função do bom perfil voltamétrico. Valores de ΔE superiores a 35 mV promovem um deslocamento do potencial de pico para a região anódica, o que é desfavorável em vista da limitada “janela” de potenciais que o eletrodo de ouro apresenta neste eletrólito. Assim como em 5.2.1 as condições experimentais foram mantidas constantes para que pudesse ser avaliado o efeito da variação de ΔE . O comportamento da corrente de pico catódica em função da ΔE é ilustrada na Figura 15.

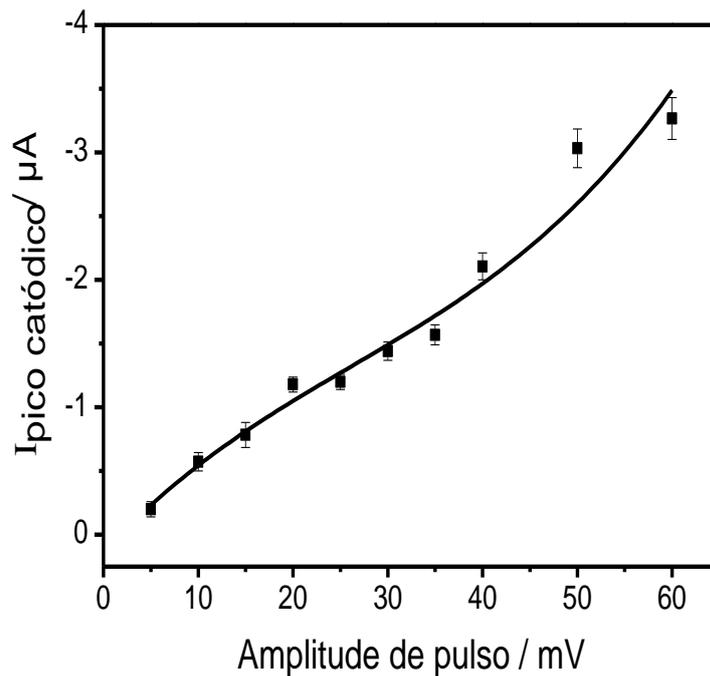


Figura 15: Variação da corrente de pico catódica da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função da amplitude de pulso, ΔE . Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$; $a = 20 \text{ mV}$; $E_{dep} = 0,78 \text{ V}$ e $t_{acum} = 90 \text{ s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5.

5.2.3 – Variação do incremento de pulso (a)

O efeito do incremento de pulso sobre o sinal analítico foi avaliado no intervalo entre 1 e 22 mV. Não foi verificado incremento significativo de sinal em valores superiores a 7 mV. Para incrementos de pulso superiores, ocorreu ainda significativa distorção dos voltamogramas, motivo pelo qual foi fixado 7 mV como o valor ideal para a . Além disso, acima de 7 mV, dentro do intervalo avaliado, não houve variação significativa do potencial de pico catódico. As condições experimentais utilizadas e a variação da corrente de pico catódica em função do incremento de pulso estão ilustradas a seguir, na Figura 16.

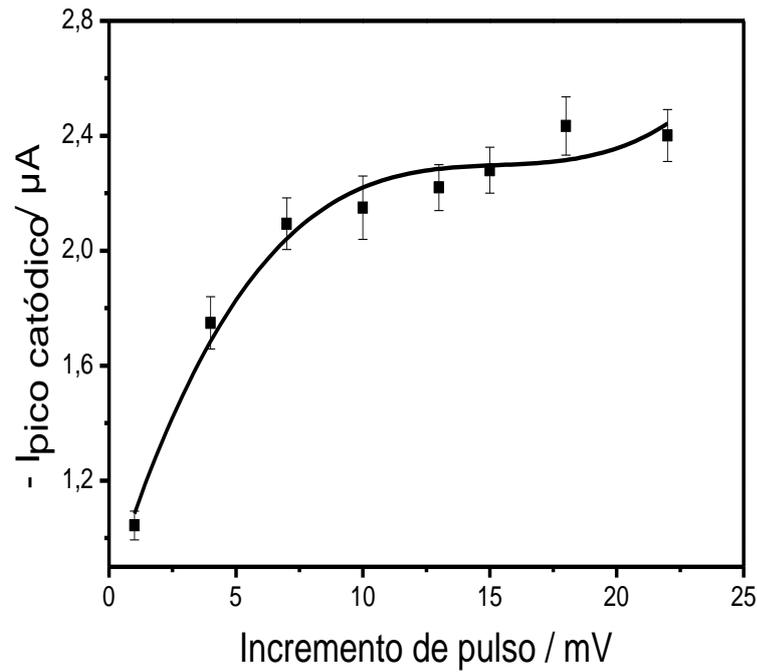


Figura 16: Variação da corrente de pico catódica da solução de MnSO_4 $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função do incremento de pulso, a. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78 \text{ V}$ e $t_{acum} = 90 \text{ s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5.

A Tabela a seguir resume os procedimentos para otimização dos parâmetros experimentais da voltametria de onda quadrada.

Tabela 4: Parâmetros experimentais avaliados na voltametria por onda quadrada

<i>Parâmetro</i>	<i>Intervalo avaliado</i>	<i>Valor escolhido</i>
Frequência, f	$5 - 40 \text{ s}^{-1}$	30 s^{-1}
Amplitude, ΔE	$5 - 60 \text{ mV}$	35 mV
Incremento, a	$1 - 22 \text{ mV}$	7 mV

As condições descritas acima foram utilizadas nos experimentos posteriores, para avaliar o efeito do tempo de acumulação do MnO_2 na resposta voltamétrica e na quantificação de manganês nas amostras de cimento e clínquer.

5.2.4 – Variação do tempo de acumulação do MnO_2 (t_{acum})

Uma vez otimizadas as condições operacionais para a voltametria por onda quadrada, foi realizado o estudo da variação do tempo de acumulação do MnO_2 na superfície eletródica, no intervalo entre 45 e 300 s. A corrente de pico se comporta de forma praticamente linear com o t_{acum} , como pode ser verificado na figura 17.

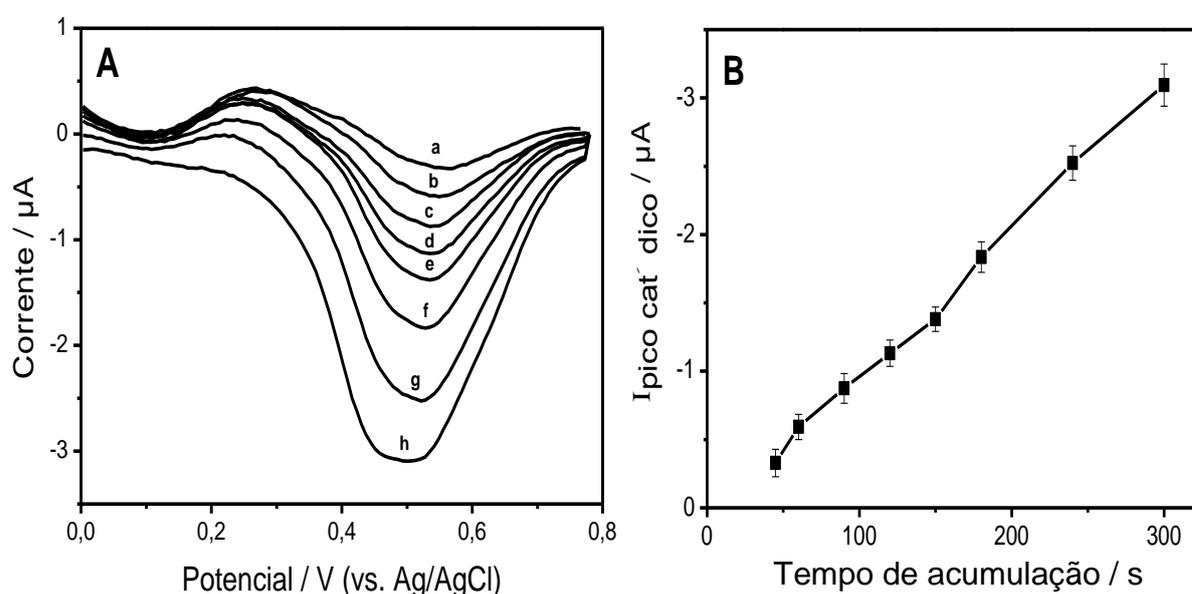


Figura 17: **A)** Voltamogramas de onda quadrada da solução de $MnSO_4$ $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em diversos t_{acum} : a) 45, b) 60, c) 90, d) 120, e) 150, f) 180, g) 240, h) 300s. **B)** Variação da corrente de pico catódica da solução de $MnSO_4$ $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em função do tempo de acumulação do MnO_2 , t_{acum} . Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78 \text{ V}$ e $a = 7 \text{ mV}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5.

Embora a corrente de pico catódica possua comportamento quase linear em função do t_{acum} em toda a faixa avaliada, acima de 180s repetidos voltamogramas obtidos para uma mesma solução apresentam menor reprodutibilidade (em certos casos foram verificados valores de desvio padrão relativo – *DPR* – em torno de 8% para $n = 5$ e $t_{acum} = 300\text{s}$), assim, o uso de t_{acum} até 180s é mais vantajoso em determinações quantitativas. À medida que se deposita MnO_2 , ocorre uma diminuição da superfície de ouro livre. O filme de MnO_2 possui caráter menos

condutor e adere fortemente à superfície eletrodica, assim, a deposição de múltiplas camadas de MnO_2 sobre ouro é dificultada.

Foi adotado o tempo de 180s para a realização dos estudos quantitativos posteriores, em vista da reprodutibilidade verificada e da intensidade de sinal obtida para soluções de concentração da ordem de 10^{-7} mol L^{-1} , satisfatória para a determinação quantitativa de Mn^{+2} nas amostras de cimento e clínquer.

5.3 – Faixas lineares de calibração

Empregando os parâmetros experimentais apresentados na Tabela 4 e adotando 180s como o t_{acum} , foi avaliado o comportamento da corrente de pico catódica em função da concentração, para a faixa de concentrações mostrada na Figura 18.

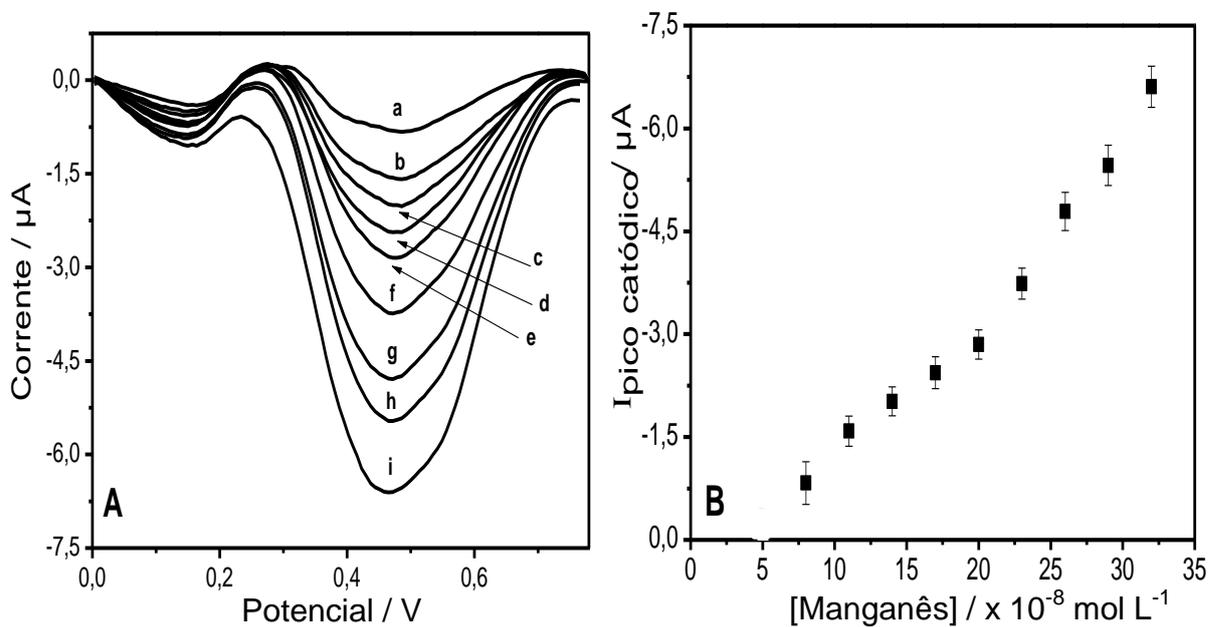


Figura 18: **A)** Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de manganês: a) 8,0; b) 11,0; c) 14,0; d) 17,0; e) 20,0; f) 23,0; g) 26,0; h) 29,0; i) 32,0 $\times 10^{-8}$ mol L^{-1} . **B)** Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de manganês. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78 \text{ V}$ e $t_{\text{acum}} = 180 \text{ s}$. Eletrólito H_3BO_3 0,20 mol L^{-1} / KCl 0,10 mol L^{-1} , pH 6,5.

O comportamento linear não é totalmente satisfatório se for considerado todo o intervalo de concentrações avaliado, se bem que se tratam de medições na faixa de nanomols por litro. Uma avaliação mais cuidadosa mostra que é possível distinguir duas faixas lineares, uma situada entre $11,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $20,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e outra entre $20,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $32,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Estas duas regiões são mostradas em detalhe na Figura 19 e podem ser consideradas mais adequadas do ponto de vista analítico para determinações quantitativas. O uso das duas faixas de calibração aumenta as possibilidades analíticas, em função do maior intervalo de concentrações que o método permite analisar. A existência de mais de uma faixa linear de calibração já fora verificada anteriormente em outro estudo envolvendo a determinação de manganês por SWCSV [83].

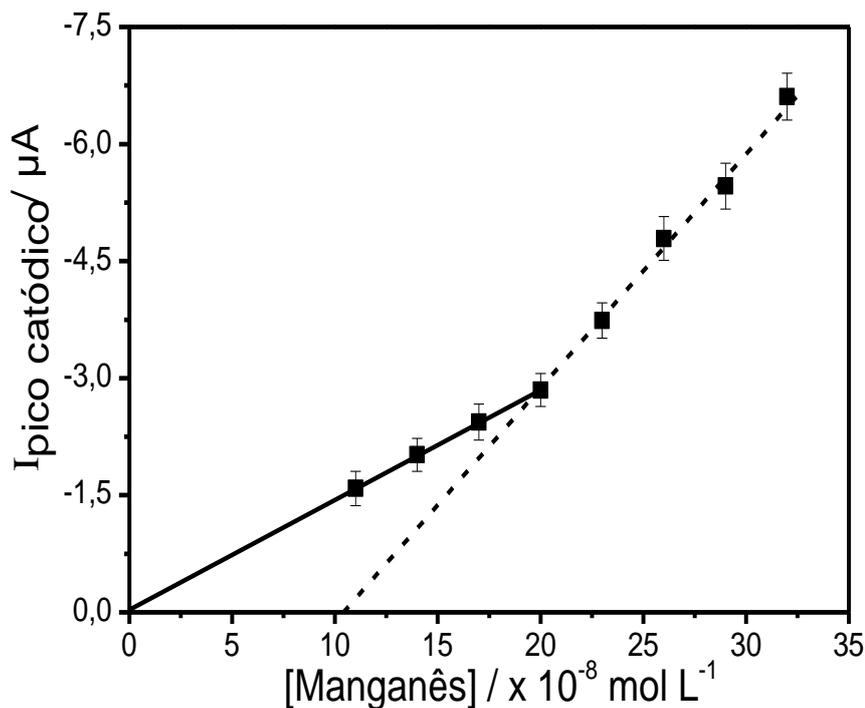


Figura 19: Variação da corrente de pico catódica em função da concentração de manganês nos intervalos entre $11,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $20,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (linha cheia) e entre $20,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $32,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (linha tracejada). Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{dep} = 0,78 \text{ V}$ e $t_{acum} = 180 \text{ s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5.

Alguns dados característicos das curvas de calibração da Figura 19 são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados característicos das curvas analíticas da Figura 19

<i>Curva Analítica</i>	<i>Equação da reta</i>	R^2	<i>Intervalo de concentração ($\times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$)</i>
Cheia	$I_{pc} = 0,1401[\text{Mn}^{+2}] + 0,0515$	0,9998	11,0 a 20,0
Tracejada	$I_{pc} = 0,308[\text{Mn}^{+2}] - 3,3201$	0,9955	20,0 a 32,0

I_{pc} = corrente de pico catódica / $[\text{Mn}]$ = concentração de manganês / R^2 = coeficiente de correlação da reta

5.4 – Repetibilidade, interferentes e teste de recuperação

Os estudos de repetibilidade foram realizados utilizando uma solução de MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Para uma série de 15 experimentos consecutivos, utilizando as condições experimentais estabelecidas para a confecção das curvas de calibração (Figura 19) foi verificada uma grande variação entre os valores de corrente de pico catódica, associada a um desvio padrão relativo de 9,2% para $n=15$. Tal problema foi contornado com a inserção de um *pré-condicionamento* (t_{cond}) do eletrodo por 20s em $-0,5\text{V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{KCl sat.}}$) antes do t_{acum} . Este pré-condicionamento visa remover completamente o MnO_2 da superfície eletródica (visto que o filme de MnO_2 adere fortemente ao eletrodo de ouro), renovando-a de forma adequada e minimizando as distorções verificadas nos experimentos sucessivos realizados sem o pré-condicionamento. Com esta medida o desvio padrão relativo entre as medidas de corrente de pico catódicas caiu para 6,5% ($n=15$), e a magnitude do sinal analítico é comparável ao dos experimentos realizados sem o t_{cond} , como pode ser verificado na Figura 20.

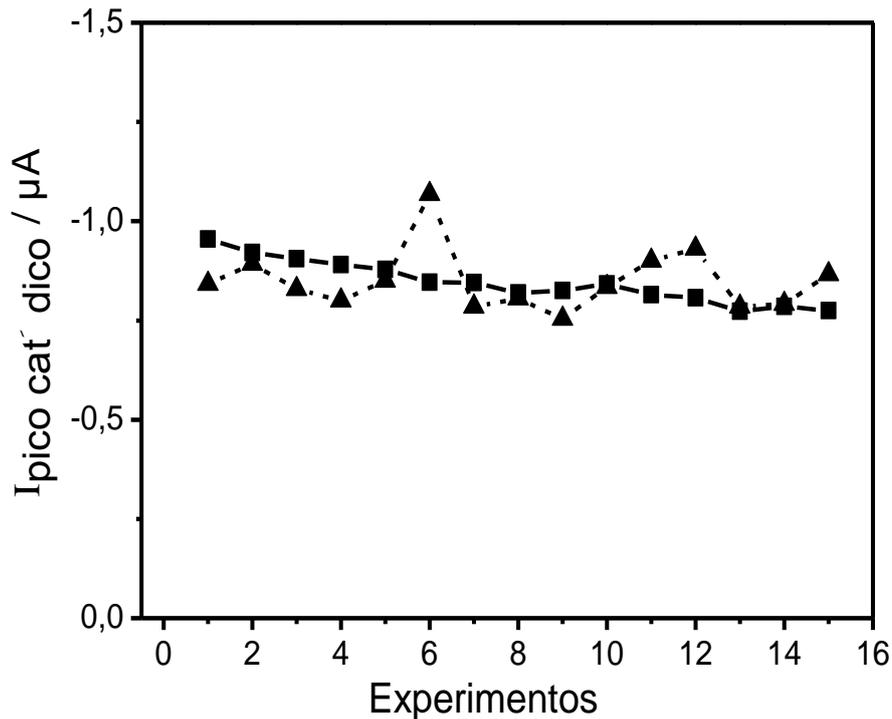


Figura 20: Variação da corrente de pico catódica em função dos experimentos sucessivos para uma solução de MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ com t_{cond} (linha cheia) e sem t_{cond} (linha tracejada). Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78 \text{ V}$ e $t_{\text{acum}} = 180 \text{ s}$. Eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5.

A inclusão do t_{cond} não influencia no perfil dos voltamogramas e na linearidade das curvas analíticas, ou seja, não foram verificadas alterações decorrentes do emprego do t_{cond} como parâmetro operacional da voltametria de onda quadrada, apenas existe uma leve diminuição na frequência analítica.

O estudo dos interferentes foi realizado na presença de alguns íons metálicos que normalmente fazem parte da composição do cimento e do clínquer. Para estes experimentos foi empregada uma solução de MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e, uma vez registrado o voltamograma correspondente à solução isenta de interferentes, foram feitas adições, na célula eletroquímica, de pequenos volumes de soluções padrão dos íons Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2} e Ni^{+2} e novamente foi registrado o voltamograma, na presença de cada interferente, de acordo com as concentrações mostradas na Tabela 6. O efeito dos íons interferentes foi avaliado individualmente e, a partir das correntes de pico catódicas na presença e na ausência do íon interferente foi calculada a *variação da corrente de pico catódica* (ΔI_{pc}). Os valores de concentração foram escolhidos com base nas razões entre a concentração média de manganês e a concentração média dos interferentes em amostras de cimento e

clínquer, de acordo com a referência [106]. Os valores de ΔI_{pc} para cada concentração de interferente avaliada no presente trabalho são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 6: Valores de ΔI_{pc} para as concentrações de interferente avaliadas

<i>Interferente (M)</i>	<i>[M] ($\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$)</i>	ΔI_{pc} (%)	<i>[M] ($\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$)</i>	ΔI_{pc} (%)
Zn ⁺²	1,6	-5,1	16	-14,2
Cr ⁺³	1,6	-5,0	16	-6,3
Pb ⁺²	0,8	+4,4	8,0	+19,8
Ni ⁺²	0,8	-4,34	8,0	-10,0
Cu ⁺²	0,8	-3,34	8,0	*

* O voltamograma ficou distorcido e não foi possível ver o pico de redução do MnO₂

Dentre os íons avaliados, o efeito dos íons Zn⁺² e Cr⁺³ quando se encontram na mesma concentração do Mn⁺² é de diminuir o sinal, o mesmo ocorre com os íons Ni⁺² e Cu⁺² quando estão com concentração igual à metade da concentração de Mn⁺², somente o Pb⁺² leva a um incremento de sinal analítico de 4,4%, provavelmente por também ser eletroativo na mesma faixa de potenciais, podendo se depositar na superfície do eletrodo como PbO₂.

A Tabela 6 mostra ainda que estes íons geram grandes variações no valor da corrente de pico catódica quando a relação $[M] / [Mn^{+2}]$ é aumentada para 5 (para os íons Ni⁺² e Pb⁺²) ou 10 vezes (para o íon Zn⁺²), sendo o Cr⁺³ o único íon, dentre os avaliados, que leva a uma perda de sinal inferior a 10% quando sua concentração é aumentada por um fator de 10 frente a concentração de manganês. Uma observação experimental interessante se deu quando foi avaliado o efeito do íon Cu⁺² quando este foi adicionado em concentração cinco vezes maior que a de Mn⁺². Nesta condição, não foi possível ver o pico de redução do MnO₂, ou seja, em presença de altas concentrações de Cu⁺² é dificultada a aplicação da metodologia para análise de Mn⁺² proposta neste trabalho. Para entender melhor o efeito do íon Cu⁺² sobre o sinal analítico do Mn⁺² e seu comportamento eletroquímico nas

condições experimentais otimizadas para análise do Mn^{+2} , foram realizados alguns estudos exploratórios, descritos a seguir.

5.4.1 – Estudos de interferência do Cu^{+2}

Para entender melhor o fenômeno da supressão do pico de redução do MnO_2 decorrente da presença de íons Cu^{+2} , foi realizado um breve estudo por voltametria cíclica, acerca do comportamento eletroquímico do Cu^{+2} no eletrólito suporte H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,5, dentro intervalo de potenciais onde ocorre o processo redox $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{+2}$. Na figura abaixo temos o ciclovoltamograma de uma solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 preparada no eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 6,5 e um ciclovoltamograma da solução $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 após a adição de íons Mn^{+2} na mesma concentração de íon Cu^{+2} .

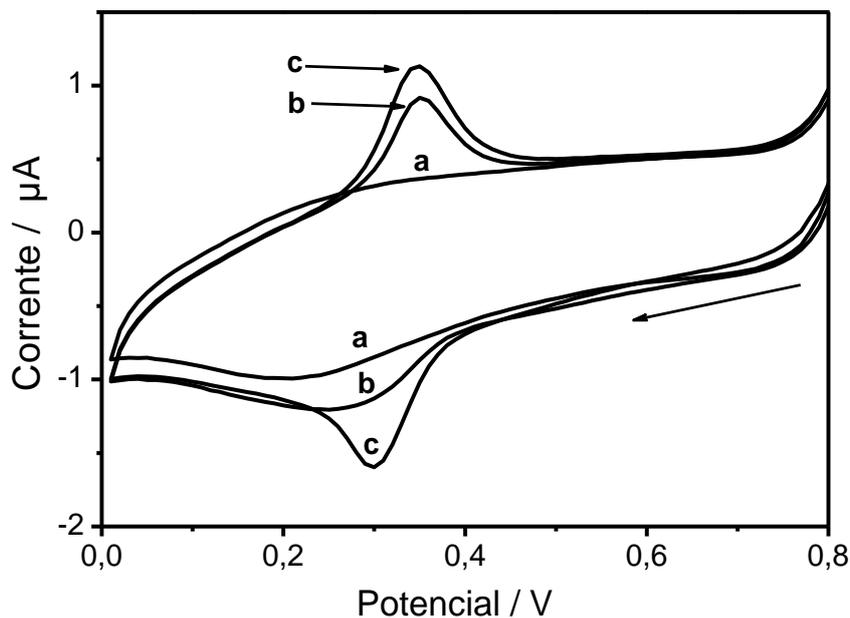


Figura 21: Ciclovoltamogramas da solução de CuSO_4 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ antes e após a adição da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: a) Branco, b) solução de CuSO_4 , c) solução de $\text{CuSO}_4 + \text{MnSO}_4$. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

Na Figura 21 é possível verificar o par reversível correspondente ao processo de oxidação do Cu^0 a Cu^{+2} e a respectiva redução, porém nota-se que na presença

do Mn^{+2} a magnitude de corrente devida à redução do Cu^{+2} é mais alta e o pico de redução é bem definido (linha c), quando comparado ao pico de redução obtido na ausência de Mn^{+2} (linha b).

Na figura abaixo temos o perfil voltamétrico da solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} antes e após a adição de íons Cu^{+2} na célula eletroquímica.

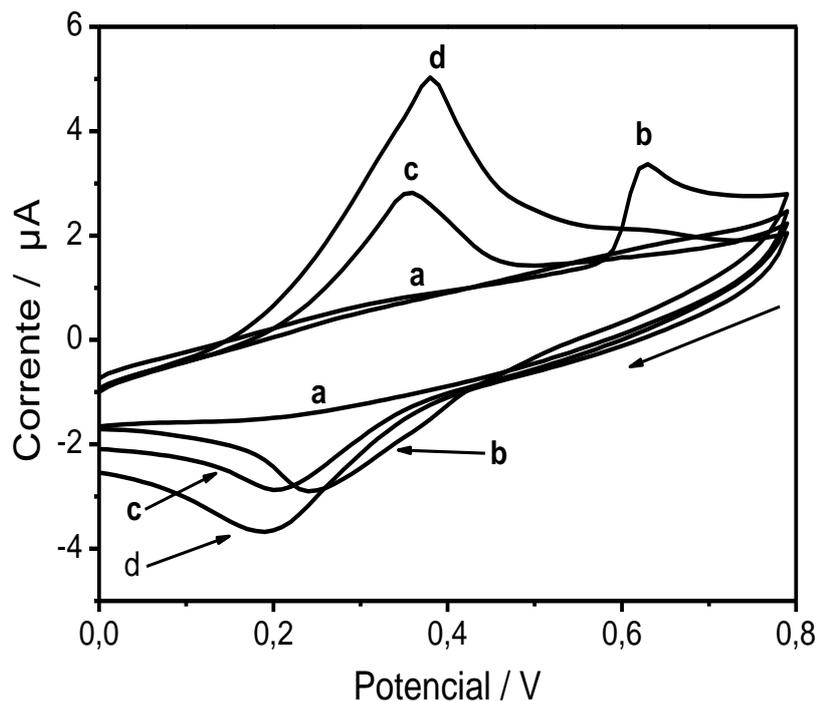


Figura 22: Voltamogramas cíclicos de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de MnSO_4 na ausência e em presença de íons Cu^{+2} : a) Branco, b) solução de MnSO_4 , c) solução de MnSO_4 contendo $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} de Cu^{+2} , d) solução de MnSO_4 contendo $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} de Cu^{+2} . Eletrólito: H_3BO_3 $0,20$ mol L^{-1} / KCl $0,10$ mol L^{-1} , pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

A inserção de íons Cu^{+2} na célula eletroquímica modifica o perfil voltamétrico, de forma que os picos referentes à oxidação do Mn^{+2} a MnO_2 e a respectiva redução não aparecem na região de potencial esperada. Os picos de corrente verificados nesta condição coincidem com a região onde o Cu^{+2} é reduzido a Cu^0 e onde Cu^0 é oxidado a Cu^{+2} . Nota-se que a o aumento da concentração de Cu^{+2} na célula eletroquímica gera um aumento das correntes de pico catódicas e anódicas do Cu^{+2} . Também foi observado que o potencial de pico de redução do Cu^{+2} sofre um deslocamento para a região anódica quando comparado ao potencial de pico de

redução da Figura 21 (voltamograma de íons Cu^{+2} na ausência de Mn^{+2}), este deslocamento se deve, provavelmente, à presença do Mn^{+2} na solução.

Para comprovar que a mudança no perfil voltamétrico verificado nas Figuras 21 e 22 são decorrentes da presença do Cu^{+2} e da ocorrência de processos de eletrodo envolvendo esta espécie, foram realizados experimentos onde o comportamento eletroquímico da solução de CuSO_4 foi avaliado mediante a adição de concentrações crescentes de Mn^{+2} . Os resultados estão na Figura 23.

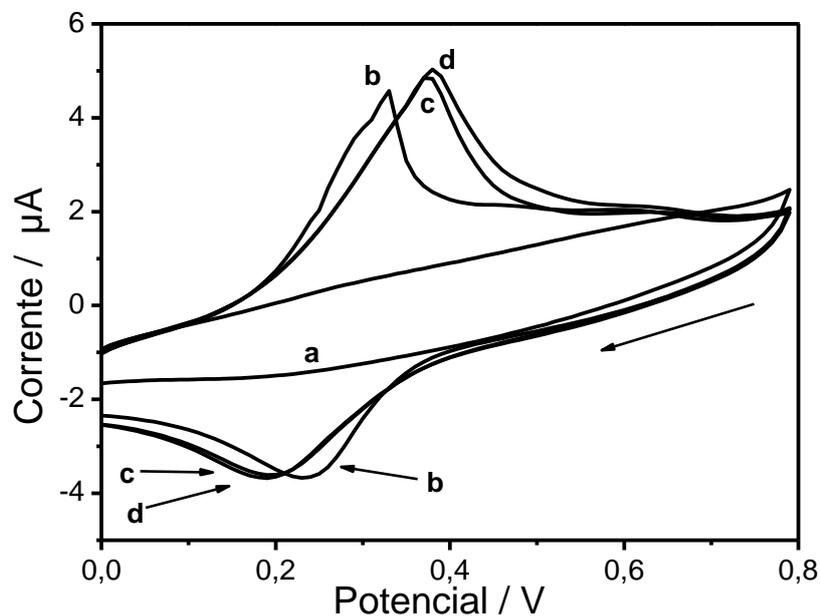


Figura 23: Ciclovoltamogramas da solução de CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ após adições crescentes de MnSO_4 na célula eletroquímica: a) Branco, b) CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, c) CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + MnSO_4 $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, d) CuSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ + MnSO_4 $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

A variação da concentração de Mn^{+2} na célula eletroquímica provocou um leve deslocamento no potencial de pico (cerca de 40 mV) entre os experimentos e não houve variação significativa nas correntes de pico, ou seja, a presença do Mn^{+2} em solução promove um incremento nas correntes de pico catódicas e anódicas do processo redox do cobre, porém o aumento de concentração de Mn^{+2} , no intervalo de concentrações avaliado, não gera aumento no sinal de corrente destes processos.

Inicialmente foi verificado que o Cu^{+2} inibe o aparecimento do pico referente à redução do MnO_2 em SWCSV quando sua concentração é 5 vezes maior que a de Mn^{+2} na célula eletroquímica. Estudos subseqüentes mostram que, além da supressão do sinal analítico para determinação de manganês, o Cu^{+2} pode apresentar um pico de redução agudo e bem definido em 0,35 V (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{KCl sat.}}$) que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de Cu^{+2} , como pode ser visto na Figura 24.

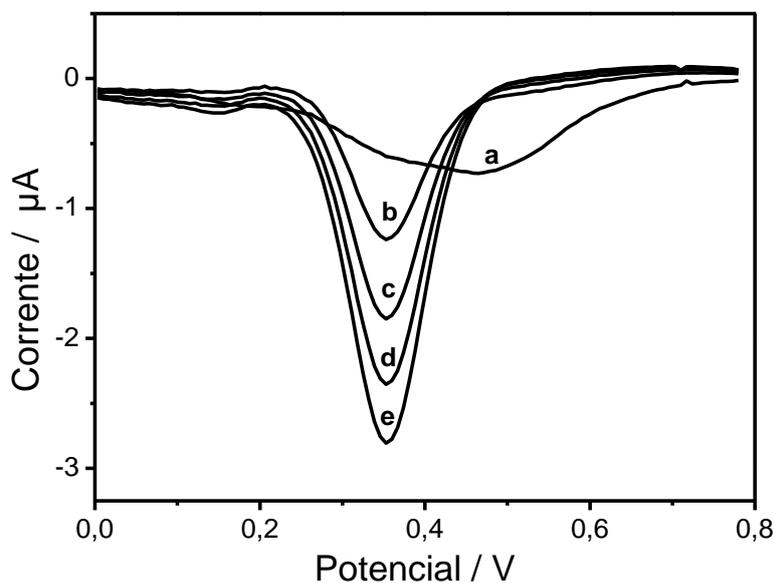


Figura 24: Voltamogramas de onda quadrada de uma solução $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de MnSO_4 que sofreu adições sucessivas de soluções de CuSO_4 : a) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; b) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ + CuSO_4 $2,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; c) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ + CuSO_4 $4,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; d) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ + CuSO_4 $7,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; e) MnSO_4 $1,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ + CuSO_4 $9,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78 \text{ V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5 \text{ V}$, $t_{\text{cond}} = 20 \text{ s}$ e $t_{\text{acum}} = 180 \text{ s}$.

Vale ressaltar que no experimento descrito na Figura 24 foram empregados os mesmos parâmetros previamente otimizados para a determinação de manganês por SWCSV. Podemos ver que o cobre apresenta um sinal bem definido e que cresce com o aumento de sua concentração (neste caso a relação $[\text{Cu}^{+2}] / [\text{Mn}^{+2}]$ é igual a 15 na curva b e igual a 60 na curva e).

Estes resultados abrem, possivelmente, uma nova perspectiva para o estudo e análise de cobre, mas são necessários mais experimentos para a obtenção de

dados que levem a uma melhor compreensão do processo, para que então possa ser avaliada a sua aplicação analítica na determinação de cobre.

5.4.2 – Teste de Exatidão

O teste de exatidão foi realizado utilizando uma solução padrão de MnSO_4 $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Para a determinação analítica foi empregado o método de adição de padrão, nas mesmas condições experimentais utilizadas na construção da curva analítica.

O valor de recuperação obtido foi de 93% ($\text{Mn}^{+2}_{\text{recuperado}} = 1,3 \pm 0,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $n = 3$), que é bastante satisfatório considerando a baixa concentração de Mn adotada para o experimento. Os voltamogramas obtidos e a curva de adição de padrão estão na Figura 25.

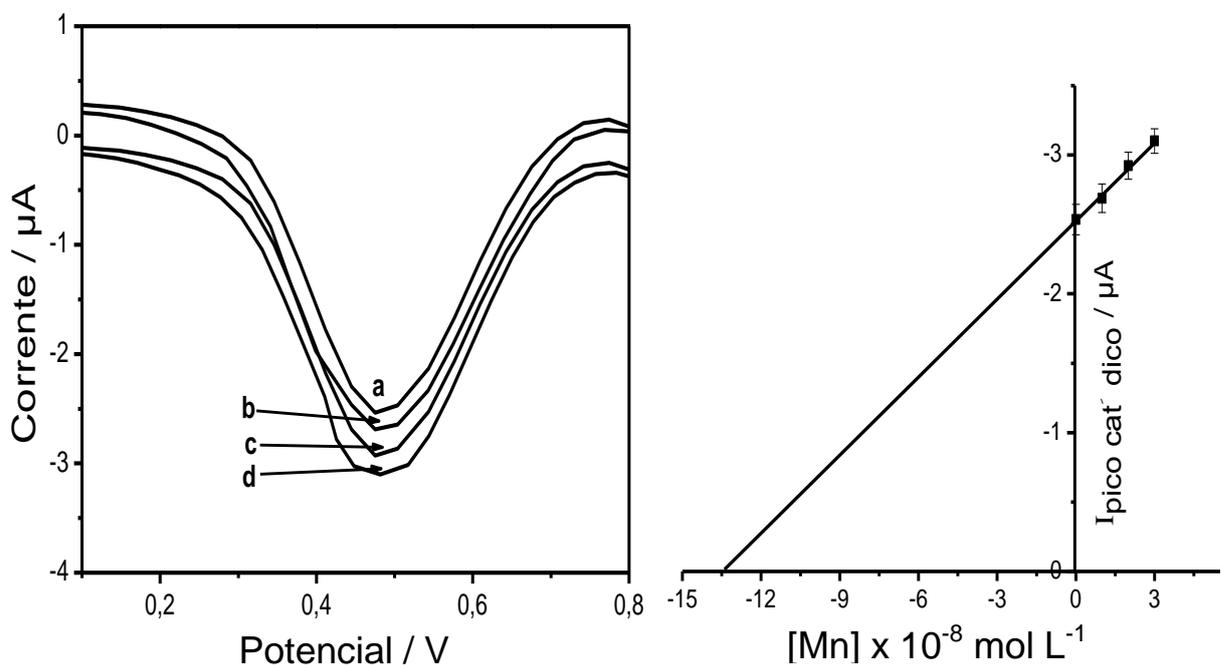


Figura 25: **A)** Voltamogramas de onda quadrada para a adição de padrão da solução de MnSO_4 $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$: a) MnSO_4 $1,4 \times 10^{-7}$; b) adição de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; c) adição de $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; d) adição de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn **B)** curva de adição de padrão, onde $I_{\text{pico cat' dico}} = 0,1933[\text{Mn}] - 2,522$, $R^2 = 0,9941$. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$.

5.5 - Determinação quantitativa de manganês nas amostras de cimento e clínquer

5.5.1 - Tratamento das amostras

5.5.1.1 – Digestão com ácidos concentrados

Inicialmente foram feitos testes com ácidos concentrados (HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄), realizando aquecimento em chapa e, paralelamente, submetendo as amostras ao banho de ultrassom. Em todos os casos, em função da elevada acidez do meio, a correção do pH do extrato e sua compatibilização com o pH do eletrólito suporte se mostrou complexa e o tratamento dos resíduos gerados consumiu grande quantidade de reagentes, fugindo assim dos objetivos propostos por este trabalho.

5.5.1.2 – Digestão com ácidos concentrados e peróxido de hidrogênio

A literatura reporta as potencialidades das digestões ácidas associadas ao H₂O₂ [93]. As misturas de ácidos concentrados com H₂O₂ possuem caráter fortemente oxidante e são aplicadas para a digestão de amostras orgânicas e inorgânicas. Após a digestão os metais são convertidos em sais solúveis, permitindo determinações quantitativas.

Para viabilizar o emprego de soluções extratoras contendo H₂O₂ foi feito um estudo do efeito do H₂O₂ sobre a resposta voltamétrica do manganês por voltametria cíclica, mostrada na Figura 26.

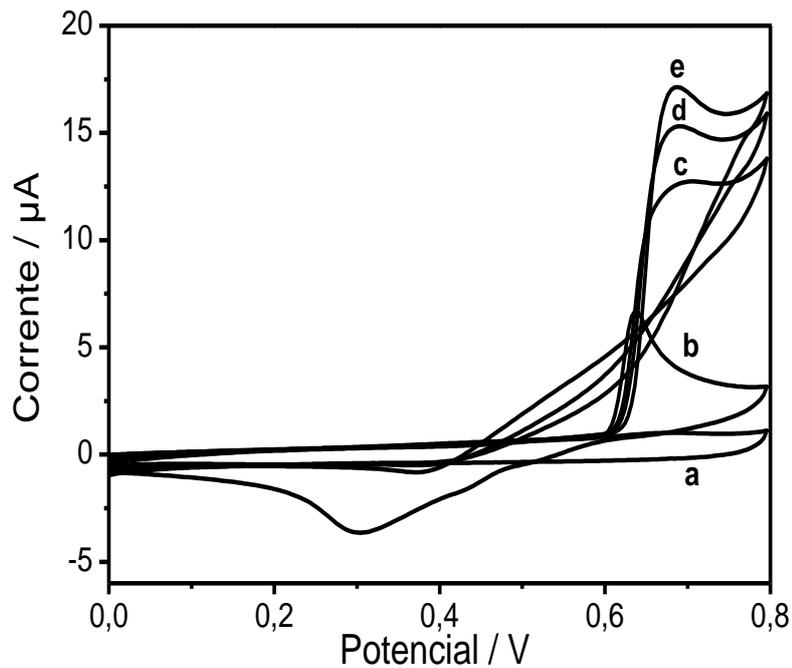
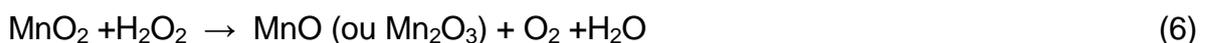


Figura 26: Voltamogramas cíclicos de uma solução de MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e em presença de H_2O_2 : a) branco; b) MnSO_4 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; c) adição de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ; d) adição de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 ; e) adição de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5; velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

A Figura 26 mostra que o H_2O_2 exerce notável influência sobre o comportamento eletroquímico do manganês. A presença do H_2O_2 no meio promove um aumento significativo do pico anódico, que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de H_2O_2 . Em trabalho recente, Yang e Hu [107] avaliaram o efeito catalítico de um filme compósito de MnO_2 e Au, depositado sobre um eletrodo de carbono vítreo e propuseram que o incremento significativo da corrente anódica referente à oxidação do H_2O_2 ocorre, provavelmente, devido a um processo catalítico paralelo. Os autores afirmam que na presença de H_2O_2 se formam espécies reduzidas de Mn (MnO e Mn_2O_3) e que estas são eletro-oxidadas na superfície do eletrodo, de acordo com as reações:



Como as reações acima são rápidas, a corrente devida ao processo de oxidação sofre um incremento significativo na presença do H_2O_2 .

Surpreendentemente, a presença do H_2O_2 inibe a redução do MnO_2 . Observa-se que a onda referente a este processo ocorre de forma muito discreta ou não ocorre, dependendo da concentração de H_2O_2 na célula eletroquímica.

Embora o emprego do H_2O_2 junto a certos ácidos tenha se mostrado promissor do ponto de vista experimental (houve a dissolução completa das amostras tratadas com H_2O_2 combinada com HCl e HNO_3 em banho de ultrassom). A necessidade remover o H_2O_2 residual gera dificuldades importantes do ponto de vista analítico, seja pelo aumento do tempo de aquecimento na chapa ou de permanência no banho de ultrassom. Alternativamente, é possível utilizar reagentes que promovam a decomposição do H_2O_2 residual, mas que podem alterar a composição da amostra e aumentar o risco de contaminação da mesma.

5.5.1.3 – Extração com HCl 3 mol L^{-1}

O uso de ácidos menos concentrados permite que uma grande variedade de amostras inorgânicas possa ser dissolvida sem maiores inconvenientes. No entanto, para muitos materiais, incluindo certos metais e suas ligas, solos, rochas, argilas e materiais contendo aluminatos e silicatos, recomenda-se a dissolução com ácidos minerais concentrados a quente [93].

Usar ácidos relativamente diluídos ao invés de ácidos concentrados é vantajoso sob aspectos operacionais e ambientais. Sempre que possível, é preferível aplicar ácidos diluídos para o tratamento de amostras, em especial as inorgânicas, e seu emprego para o tratamento de amostras complexas e/ou de difícil solubilização é um desafio.

Para determinações espectroscópicas de manganês em amostras de cimento e/ou clínquer, a literatura reporta o uso de HCl 3 mol L^{-1} [94] e 4 mol L^{-1} [97] associados ao aquecimento em chapa para o tratamento da amostra. Para tais amostras, não foram encontradas informações sobre a utilização destes procedimentos de extração em associação com técnicas voltamétricas na etapa da determinação analítica, muito

menos sobre a substituição do aquecimento convencional pela extração assistida por ultrassom, que são os focos de estudo deste trabalho.

Para avaliar a eficiência da extração ácida assistida por ultrassom na extração do manganês das amostras de cimento e clínquer foi realizado o seguinte procedimento: aproximadamente 1,0 g de da amostra foi tratada com 20 mL de HCl 3 mol L⁻¹ em banho de ultrassom por 20 minutos (as amostras e suas respectivas soluções extratoras foram acondicionadas em frascos de polipropileno com tampa). A seguir, a solução resultante foi filtrada em papel filtro quantitativo (faixa branca), diretamente para um balão volumétrico de 100mL. Após a transferência quantitativa da solução e lavagem do resíduo insolúvel, o volume do balão foi completado com água. Paralelamente as mesmas amostras foram submetidas ao tratamento previsto pela norma ABNT NBR NM 124:2009 [94], (que prevê o uso da mesma solução extratora e o aquecimento da mistura em chapa sob ebulição por 15 minutos) e ambas as soluções foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama, conforme descrito nas referências [94] e [108]. Os resultados obtidos para duas amostras de cimento e uma de clínquer fornecidas pela FUNDACENTRO são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados obtidos utilizando FAAS para as extrações utilizando chapa e banho de ultrassom

<i>Amostra</i>	<i>[Mn] – chapa (mg/kg)</i>	<i>[Mn] – ultrassom (mg/kg)</i>	<i>Δ(%)</i>
Clínquer	291,5 ± 0,6	290,2 ± 0,9	-0,45
Cimento “A”	262,2 ± 0,6	262,3 ± 1,0	+0,04
Cimento “B”	224,4 ± 0,7	222,8 ± 1,1	-0,71

Δ(%) = variação entre os resultados com relação ao aquecimento com chapa / em todos os casos n = 3

A comparação dos resultados obtidos pelas duas metodologias de extração foi feita por meio do teste t pareado e os resultados não apresentaram diferenças significativas a um nível de confiança de 95% ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ para todas as amostras).

Os resultados obtidos mostram que a extração assistida por ultrassom é eficiente para a extração do manganês nas amostras analisadas e pode substituir a extração assistida por aquecimento em chapa, visto que os resultados obtidos mostram grande concordância, além disso, vale ressaltar que a variação entre os resultados obtidos empregando a extração assistida por ultrassom é menor que 1% para todas as amostras analisadas, em comparação com a extração assistida por aquecimento em chapa.

Além dos excelentes resultados obtidos, a extração por ultrassom é mais simples em termos operacionais (os frascos não são aquecidos ou pressurizados) e a extração a frio minimiza a perda de analito por volatilização ou projeção da solução, uma vez que os frascos são mantidos fechados durante a permanência no banho ultrassônico. Na literatura existem alguns estudos em que o emprego da digestão ácida assistida por ultrassom (utilizando ácidos diluídos) para determinação de manganês se mostrou muito satisfatória para amostras de grande complexidade, como fluidos biológicos, alimentos marinhos, cabelo e plantas [109-112].

5.5.1.4 – Extração com $\text{HCl } 0,12 \text{ mol L}^{-1} / \text{HNO}_3 0,15 \text{ mol L}^{-1}$

Salvador e colaboradores empregaram uma mistura de $\text{HCl } 0,12 \text{ mol L}^{-1} / \text{HNO}_3 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para determinar Mn e Fe em amostras de cimento por espectrometria de absorção atômica com chama utilizando um sistema FIA (*flow injection analysis*) para injeção das amostras [113]. O tratamento da amostra, neste caso, foi feito mediante aquecimento da mistura entre amostra e solução extratora a 50°C por 10 minutos.

Para avaliar o desempenho da mistura de ácidos proposta por estes autores na extração ácida assistida por ultrassom, esta mistura foi aplicada ao procedimento descrito em 5.5.1.3, substituindo o $\text{HCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$. Após a extração, as soluções obtidas também foram analisadas por FAAS. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos por FAAS para as extrações utilizando banho de ultrassom com as soluções HCl 3 mol L⁻¹ e HCl 0,12 mol L⁻¹ / HNO₃ 0,15 mol L⁻¹

<i>Amostra</i>	$[Mn]_{HCl\ 3\ mol\ L^{-1}}$ (mg/kg)	$[Mn]_{HCl/HNO_3}$ (mg/kg)	$\Delta(\%)$
Clínquer	290,2 ± 0,9	76,7 ± 1,4	-73,6
Cimento "A"	262,3 ± 1,0	71,3 ± 1,3	-72,8
Cimento "B"	222,8 ± 1,1	27,5 ± 1,2	-87,7

$\Delta(\%) = \text{variação entre os resultados obtidos} / \text{em todos os casos } n = 3$

Os resultados da Tabela 8 mostram que a mistura HCl 0,12 mol L⁻¹ / HNO₃ 0,15 mol L⁻¹ não se mostrou eficiente para a extração do manganês quando associada ao banho de ultrassom, visto que a variação entre os resultados obtidos utilizando esta mistura foi superior a 70% em todos os casos, quando comparados com os resultados obtidos empregando a solução de HCl 3 mol L⁻¹ na extração. Adicionalmente, a comparação dos resultados obtidos por meio do teste t pareado mostra que os resultados não são comparáveis a um nível de confiança de 95% ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$ para todas as amostras).

Como os resultados obtidos com a mistura de ácidos diluídos não foram satisfatórios, a extração ácida assistida com ultrassom empregando HCl 3 mol L⁻¹ como solução extratora foi adotada para os experimentos posteriores.

5.5.2 – Determinação de Mn por SWCSV nas amostras de cimento e clínquer

A determinação analítica por SWCSV foi realizada nas amostras cujo teor de manganês foi previamente determinado por espectrometria de absorção atômica com chama. O tratamento das amostras ocorreu conforme descrito em 5.5.1.3 (HCl 3 mol L⁻¹ como solução extratora e extração assistida por ultrassom). Para a determinação analítica foi adotada a técnica de adição de padrão, em vista da complexidade da matriz nas amostras analisadas.

Uma alíquota da solução obtida após a extração ácida foi transferida para um béquer contendo um pequeno volume do eletrólito H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, no qual foi realizado o ajuste do pH da mistura em 6,5. A seguir, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 50 mL que foi completado com eletrólito similar. Desta solução foi transferida uma alíquota de 10,0 mL para a célula eletroquímica e o voltamograma de onda quadrada da respectiva solução foi registrado. Em seguida foram feitas sucessivas adições de soluções padrão de MnSO_4 de forma a realizar incrementos de concentração de aproximadamente $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de íons Mn^{+2} na célula eletroquímica e, a cada adição, foi registrado o voltamograma de onda quadrada da solução obtida.

As Figuras 27 a 29 mostram os voltamogramas e curvas de adição de padrão para as amostras de cimento e clínquer fornecidas pela FUNDACENTRO.

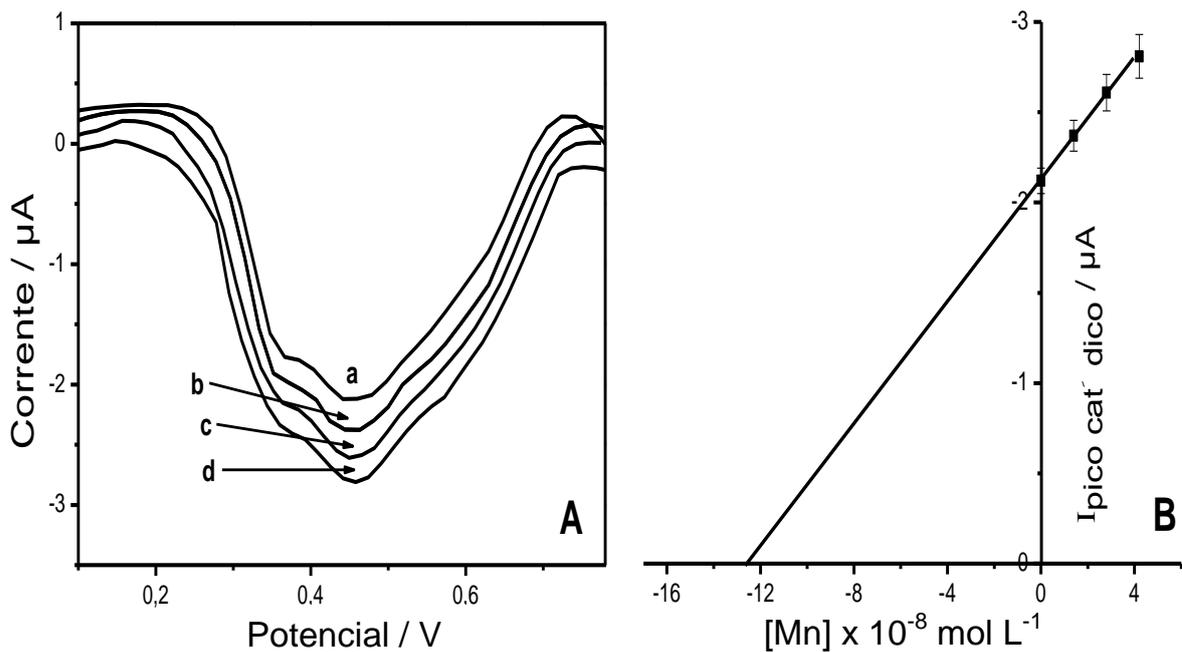


Figura 27: **A)** Voltamogramas de onda quadrada da adição de padrão para a amostra de clínquer: a) amostra; b) adição de $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; c) adição de $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; d) adição de $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn. **B)** Curva de adição de padrão para a amostra de clínquer. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Onde: $I_{\text{pico catódico}} = 0,1646[\text{Mn}] - 2,131$, $R^2 = 0,9976$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$.

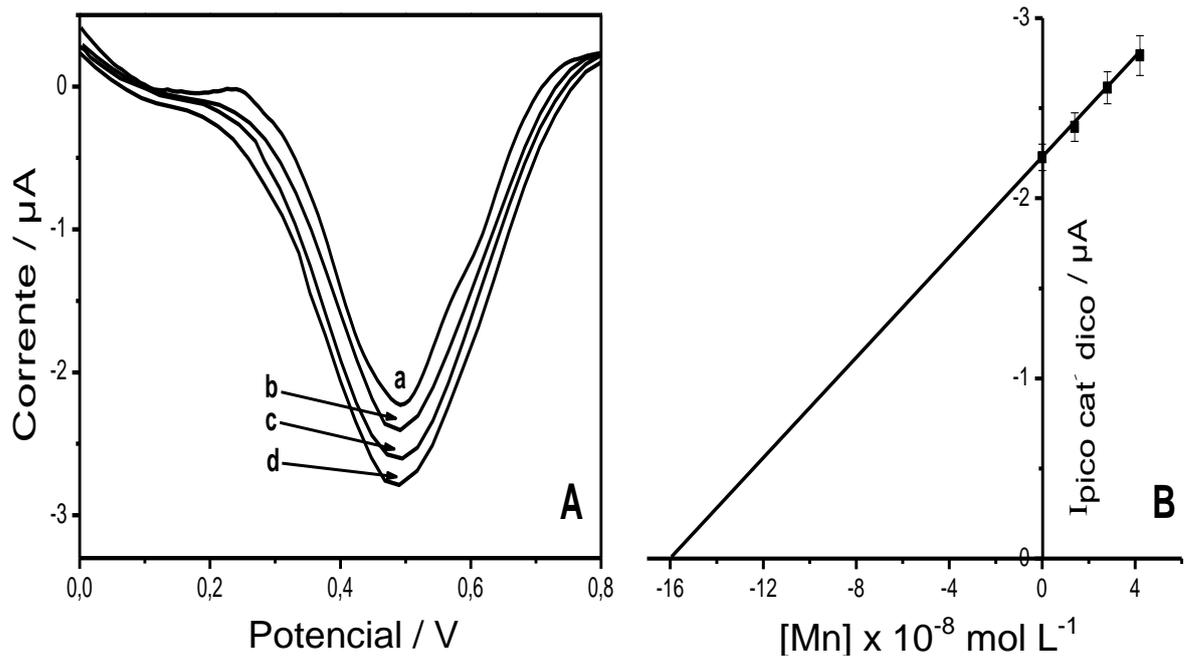


Figura 28: **A)** Voltamogramas de onda quadrada da adição de padrão para a amostra de cimento “A”: a) amostra; b) adição de $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; c) adição de $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; d) adição de $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn. **B)** Curva de adição de padrão para a amostra de cimento “A”. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Onde: $I_{\text{pico catódico}} = 0,1366[\text{Mn}] - 2,22$, $R^2 = 0,9977$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$.

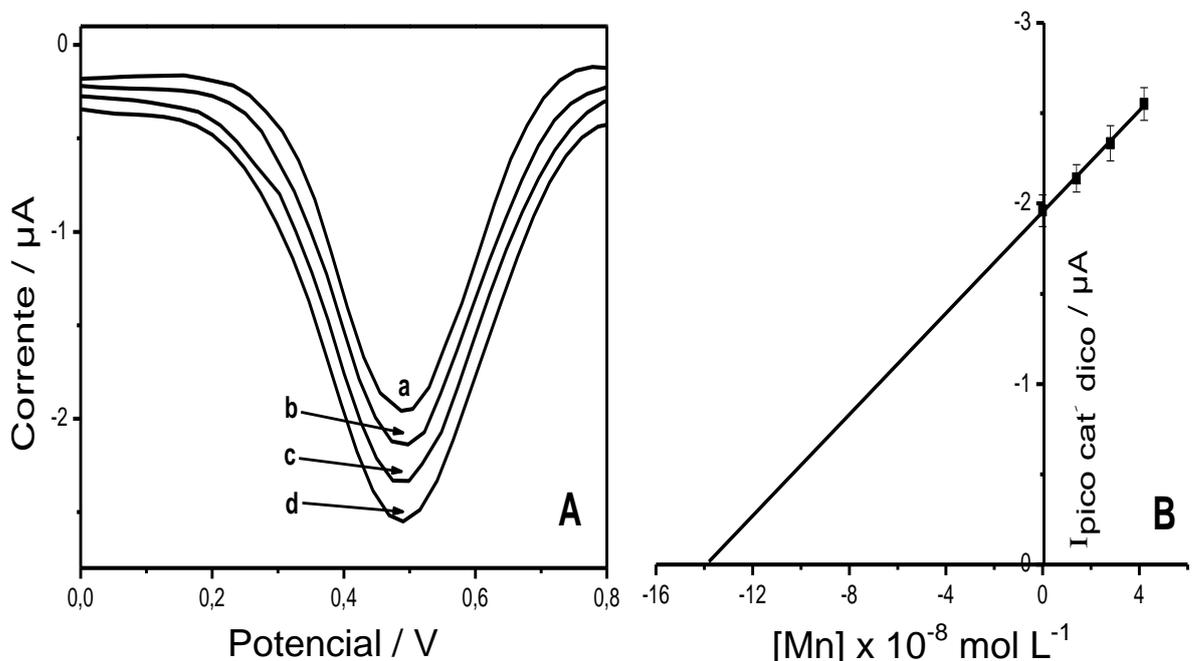


Figura 29: **A)** Voltamogramas de onda quadrada da adição de padrão para a amostra de cimento “B”: a) amostra; b) adição de $1,4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; c) adição de $2,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn; d) adição de $4,2 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Mn. **B)** Curva de adição de padrão para a amostra de cimento “B”. Eletrólito: H_3BO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ / KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5. Onde: $I_{\text{pico catódico}} = 0,1405[\text{Mn}] - 1,951$, $R^2 = 0,9970$. Condições experimentais: $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 35 \text{ mV}$, $a = 7 \text{ mV}$, $E_{\text{dep}} = 0,78\text{V}$, $E_{\text{cond}} = -0,5\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 20\text{s}$ e $t_{\text{acum}} = 180\text{s}$.

As curvas analíticas obtidas apresentam linearidade satisfatória e os limites de detecção (três vezes o desvio padrão referente ao sinal de corrente do branco / inclinação da reta) e quantificação (dez vezes o desvio padrão referente ao sinal de corrente do branco / inclinação da reta) estimados foram $3,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Os resultados obtidos na determinação analítica por SWCSV são comparáveis aos resultados obtidos por FAAS, como pode ser visto na tabela abaixo.

Tabela 10: Resultados obtidos para as análises de Mn nas amostras de cimento e clínquer realizadas por FAAS e SWCSV

	$[Mn]_{FAAS}$ (mg/kg)	$[Mn]_{SWCSV}$ (mg/kg)
Clínquer	$290,2 \pm 0,9$	$300,0 \pm 4,4$
Cimento "A"	$262,3 \pm 1,0$	$267,6 \pm 2,8$
Cimento "B"	$222,8 \pm 1,1$	$223,3 \pm 3,1$

em todos os casos n = 3

A comparação dos resultados obtidos por FAAS E SWCSV foi realizada por meio do teste t pareado e os resultados não apresentaram diferenças significativas a um nível de confiança de 95% ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ para todas as amostras).

Houve uma distorção no perfil voltamétrico na amostra de clínquer, provavelmente em função da composição da matriz. Além disso, o alargamento do pico não inviabilizou a determinação analítica do manganês utilizando o método eletroanalítico proposto, que se mostrou eficiente e forneceu resultados muito satisfatórios e em consonância com a FAAS.

Na Tabela 11 são mostrados os valores máximos e mínimos de concentração de manganês em amostras de cimento e clínquer, descritos na literatura [106].

Tabela 11: Valores mínimos e máximos de concentração de manganês em amostras de cimento Portland e clínquer segundo Achternbosch e colaboradores [106]

<i>Amostra</i>	<i>Concentração (mg/kg)</i>	
Cimento	Mínimo	107
	Máximo	3901
Clínquer	Mínimo	218
	Máximo	526

A concentração de manganês nas amostras analisadas se encontra dentro do intervalo previsto na literatura. Porém, em todos os casos, os teores estão próximos do limite inferior.

Um resumo dos parâmetros analíticos e parâmetros representativos do método desenvolvido neste trabalho são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros analíticos e parâmetros representativos para a determinação de Mn por SWCSV utilizando eletrodos de ouro

<i>Parâmetro</i>	<i>Descrição</i>
Amostras	Cimento e clínquer
Massa de amostra (g)	1,0 ± 0,1
Preparo da Amostra	Extração ácida (HCl 3 mol L ⁻¹) assistida por ultrassom
Técnica para determinação analítica	Voltametria de redissolução catódica por onda quadrada
Material eletródico	Ouro (eletrodo convencional, Ø= 2 mm)
Eletrólito	H ₃ BO ₃ 0,20 mol L ⁻¹ / KCl 0,10 mol L ⁻¹ , pH 6,5
Tempo de determinação (s)	215
Intervalos de calibração (mol L ⁻¹)	A) 11,0 a 20,0 x 10 ⁻⁸
	B) 20,0 a 32,0 x 10 ⁻⁸
Limite de Detecção (mol L ⁻¹)	3,1 x 10 ⁻⁸
Limite de Quantificação (mol L ⁻¹)	9,8 x 10 ⁻⁸

6. Conclusões e perspectivas

O método desenvolvido neste trabalho se mostrou eficiente do ponto de vista analítico, constituindo uma alternativa interessante para determinação quantitativa de manganês em cimento e clínquer, com destaque para a concordância entre os resultados obtidos por FAAS e SWCSV. Foram alcançados limites de detecção e quantificação ($3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $9,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente) compatíveis com a aplicação pretendida. A ocorrência de duas faixas de linearidade, foi também verificada, como em outros trabalhos envolvendo a SWCSV para análise de manganês utilizando outros materiais de eletrodo [83].

A extração ácida assistida por ultrassom empregando HCl 3 mol L^{-1} ofereceu resultados muito semelhantes aos obtidos pela extração ácida convencional (em chapa de aquecimento), utilizando a mesma solução extratora, evidenciado que a extração quantitativa de manganês em amostras consideradas complexas pode ser realizada sem o emprego do aquecimento, HF ou outros ácidos concentrados. Diversas vantagens do ponto de vista operacional e também analítico podem ser apontadas, visto que a extração ultrassônica pode ser realizada em frascos fechados, evitando perdas do analito por projeção e acidentes envolvendo o analista.

A possibilidade de tratamento simultâneo de uma grande quantidade de amostras no banho ultrassônico (devem ser consideradas as regiões de alta atividade ultrassônica dentro do banho, pois a intensidade de ultrassom não é a mesma em todos os locais do banho), associada à simplicidade e portabilidade do sistema eletroquímico abrem também uma perspectiva para análises em campo, interessante para o monitoramento de espécies poluentes no local de emissão.

A eletroquímica do manganês é muito ampla e a possibilidade de realizar a eletrodeposição do filme de MnO_2 na superfície do eletrodo de ouro para efetuar a determinação analítica por meio da redissolução voltamétrica catódica é interessante por minimizar interferências da maioria dos íons metálicos, devido à faixa de potenciais empregada neste estudo. Uma exceção interessante é o íon Cu^{+2} , porém existe a necessidade de estudos posteriores para uma melhor compreensão do fenômeno aqui evidenciado e avaliar a viabilidade de sua aplicação para análise de

cobre em amostras reais. Da mesma forma, os processos envolvendo MnO_2 e H_2O_2 abrem uma perspectiva para determinação indireta de traços da espécie metálica com base na eletrocatalise de oxidação de H_2O_2 e também para a determinação de H_2O_2 com eletrodos modificados com filme de MnO_2 .

Os resultados obtidos neste estudo são concordantes com os valores encontrados na literatura para diferentes amostras de cimento e clínquer [106]. Contudo, se fazem necessários ensaios posteriores para uma avaliação mais abrangente acerca da exposição ocupacional dos trabalhadores nas fábricas de cimento onde estas amostras foram coletadas, como por exemplo, a realização análises nas matérias primas, no material particulado existente na atmosfera destas fábricas e nos combustíveis ou *blends* utilizados nos fornos de clínquer, tornando assim possível determinar como o manganês se distribui entre as emissões atmosféricas, no clínquer e no cimento.

Como perspectivas futuras podemos destacar o emprego deste método para análise de material particulado oriundo de indústrias cimenteiras (para uma melhor compreensão acerca da exposição ocupacional ao manganês nestas fábricas) e o desenvolvimento de sistemas de *análise por injeção em fluxo* (utilizando eletrodos obtidos a partir de microchips [31] ou CD's [33], por exemplo) para análise de manganês em amostras de cimento e clínquer visando o controle de qualidade, uma vez que esta é, tipicamente, uma análise de rotina, principalmente no cimento. O desenvolvimento de um sistema automatizado possibilita aumentar a frequência de amostragem, promover economia de reagentes e diminuição na quantidade de resíduos gerados e faz uso, no caso de um sistema FIA com detecção eletroquímica, de um sistema de análise versátil e de baixo custo, principalmente quando comparado às técnicas espectroscópicas.

7. Referências Bibliográficas

- 1 ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida e o meio ambiente**. 3ª ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2006.
- 2 BOCKRIS, J. O'M.; AMULYA, K. N. R. **Modern electrochemistry – Vol. 1: Ionics**. 2ª ed. New York: American Chemical Society, 1998.
- 3 STOCK, J. T.; ORNA, M.R. **Electrochemistry, past and present**. 2ª ed. Washington: American Chemical Society, 1989.
- 4 TICIANELI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2ª ed. São Paulo: EDUSP, 2005.
- 5 GENTIL, V. **Corrosão**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- 6 H. W. M. Götz, M. Linardi, Química Nova, 23 (2000) 4.
- 7 SKOOG D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2002.
- 8 M. Vázquez, K. Mikhelson, S. Piepponen, J. Ramo, M. Sillanpaa, A. Ivaska, A. Lewenstam, J. Bobacka, Electroanalysis 13 (2001) 13.
- 9 E. Metzger, R. Dohner, W. Simon, Analytical Chemistry 59 (1987) 1600.
- 10 R. De Marco, G. Clarke, B. Pejicic, Electroanalysis 19 (2007) 1987.
- 11 HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- 12 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- 13 J. Barek, J. Zima, Electroanalysis 15 (2003) 5.
- 14 R. S. Nicholson, I. Shain, Analytical Chemistry 36 (1964) 706.
- 15 G. C. Barker, A. W. Gardner, Analytical Chemistry 173 (1960) 79.
- 16 E. P. Parry, R. A. Osteryoung, Analytical Chemistry 37 (1965) 13.
- 17 G. C. Barker, I. L. Jenkins, Analyst 77 (1952) 685.
- 18 V. Vydra, K. Stulik, E. Julakova, Electrochemical Stripping Analysis, Ellis Horwood, Chichester, 1976.
- 19 P. Netter, D. Deparis, G. Faure, M. F. Hutin, A. Gaucher, J. Pourel, D. Burnel, Pathologie Biologie 27 (1979) 300.
- 20 I. Sinko, S. Gomiscek, Analytica Chimica Acta 54 (1971) 253.

- 21 I. Sinko, J. Dolezal, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 25 (1970) 299.
- 22 I. Sinko, S. Gomiscek, *Mikrochimica Acta* 2 (1972) 163.
- 23 BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A. **Electroquímica, princípios, métodos e aplicações**. 1ª ed. Coimbra: Almedina, 1996.
- 24 M. S. M. Quintino, K. Araki, H. E. Toma, L. Angnes, *Talanta* 68 (2006) 1281.
- 25 M. S. M. Quintino, K. Araki, H. E. Toma, L. Angnes, *Electroanalysis* 14 (2002) 23.
- 26 R. A. A. Muñoz, R. C. Matos, L. Angnes *Talanta* 55 (2001) 855.
- 27 E. A. Hutton, S. B. Hocevar, B. Ogorevc, M. R. Smyth. *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 765.
- 28 L. Lin, N. S. Lawrence, S. Thongngamdee, J. Wang, Y. H. Lin, *Talanta* 65 (2005) 144.
- 29 V. Tanguy, M. Waeles, J. Vandenhecke, R. D. Riso, *Talanta* 81 (2010) 614.
- 30 W. Lund, M. Salberg, *Analytica Chimica Acta* 76 (1975) 131.
- 31 V. B. Nascimento, M. A. Augelli, J. J. Pedrotti, I. G. R. Gutz, L. Angnes, *Electroanalysis* 9 (1997) 4.
- 32 M. A. Augelli, V. B. Nascimento, J. J. Pedrotti, I. G. R. Gutz, L. Angnes, *Analyst* 122 (1997) 843.
- 33 L. Angnes, E. M. Richter, M. A. Augelli, G. H. Kume, *Analytical Chemistry* 72 (2000) 21.
- 34 E. M. Richter, R. A. A. Muñoz, M. Bertotti, L. Angnes, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1091.
- 35 WORLD HEALTH ORGANIZATION, *Air Quality Guidelines for Europe*. 2nd ed. Copenhagen: WHO regional publications, 2001, p.1-13, cap 6.8.
- 36 SIQUEIRA, M.E.P.B **Avaliação do ácido homovanílico urinário e da adenosina desaminase plasmática como índice de exposição ocupacional ao manganês**. 243 f. Tese de doutoramento – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.
- 37 MARTINS, I.; LIMA, I. V. **Cadernos de referência ambiental vol. 7: Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. 1ª ed. Salvador: CRA, 2001.
- 38 D. Degner, S. Bleich, A. Riegel, R. Sprung, W. Poser, E. Ruther, *Nervenarzt* 71 (2000) 416.
- 39 B. Milanez, *Co-incineração de resíduos industriais em fornos de cimento – problemas e desafios*, IX ENGEMA, 2007.

- 40 D. Giannopoulos, D. I. Kolaitis, A. Togkalidou, G. Skevis, M. A. Founti, Fuel 86 (2007) 1144.
- 41 A. F. Abimbola, O. O. Kehinde-Phillips, A. S. Olatunji, Environmental Geochemistry and Health 29 (2007) 163.
- 42 F. Carrasco, N. Bredin, M. Heitz, Journal of Environmental Quality 31 (2002) 1484.
- 43 D. Giannopoulos, D. I. Kolaitis, A. Togkalidou, G. Skevis, M. A. Founti, Fuel 86 (2007) 2491.
- 44 SANTI, A. M. M. **Co-incineração e co-processamento de resíduos industriais perigosos em fornos de clínquer**, Campinas, 2003, 249 p. (Tese de Doutorado) Faculdade de Eng. Mecânica, UNICAMP, 2003.
- 45 FIESP, Legislação de segurança e medicina do trabalho – manual prático, s.d. Disponível em http://www.fiesp.com.br/download/legislacao/medicina_trabalho.pdf Acesso em: 19 set. 2010.
- 46 D. Mergler, G. Huel, R. Bowler, A. Iregren, S. Belanger, M. Baldwin, R. Tardif, A. Smargiassi, L. Martin, Environmental Research 64 (1994) 151.
- 47 R. Lucchini, L. Selis, D. Folli, P. Apostoli, A. Mutti, O. Vanoni, A. Iregren, L. Alessio, Scandinavian Journal of Work & Health 21 (1995) 143.
- 48 B. S. Levy, W. J. Nasseta, International Journal of Occupational and Environmental Health 9 (2003) 153.
- 49 J. M. Gorell, C. C. Johnson, B. A. Rybicki, E. L. Peterson, G. X. Kortsha, G. G. Brown, R. J. Richardson, Neurology 48 (1997) 650.
- 50 C.W. Olanow, Redox-Active metals in neurological disorders 1012 (2004) 209.
- 51 R. G. Lucchini, C. J. Martin, B. C. Doney, Neuromolecular Medicine 11 (2009) 311.
- 52 D. Mergler, M. Baldwin, Environmental Research 73 (1997) 92.
- 53 E. B. Neves, N. M. Júnior, M. R. F. Moreira, Ciência e Saúde Coletiva 14 (2009) 2269.
- 54 U.S. Public Health Service. Toxicological Profile for Manganese. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry; 2000.
- 55 BRASIL. Ministério do trabalho e emprego. Norma regulamentadora nº7. Disponível em http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_07_at.pdf. Acesso em: 20 set. 2010.

- 56 BRASIL. Ministério do trabalho e emprego. Norma regulamentadora nº15. Disponível em http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf. Acesso em: 20 set. 2010.
- 57 **ACGIH**: TLVs and BEIs Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio: ACGIH, 2009.
- 58 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Uma breve história do cimento Portland. Disponível em <http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>. Acesso em: 20 nov. 2010.
- 59 SNIC, Sindicato Nacional da Indústria de Cimento, **Press Kit – ano 2010**, Rio de Janeiro. Disponível em www.snic.org.br/pdf/presskit_SNIC_2010.pdf. Acesso em: 28 set. 2010.
- 60 BRASIL. CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 264, de 26 de agosto de 1999. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html>. Acesso em: 20 nov. 2010.
- 61 CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Norma técnica: Procedimento para utilização de resíduos em fornos de produção de clínquer. Disponível em www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_263.pdf. Acesso em 14 nov. 2010.
- 62 R. Dolgner, A. Brockhaus, U. Ewers, H. Wiegand, F. Majewski, H. Soddemann. International Archives of Occupational and Environmental Health 52 (1983) 1983.
- 63 J. A. Conesa, A. Galvez, F. Mateos, I. Martín-Gullón, R. Font, Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 585.
- 64 A. X. S. Qian, G. H. F. He, X. Han, Analyst 126 (2001) 239.
- 65 W. G. Schreerck, R. Johnson, Analytical Chemistry 33 (1961) 1799.
- 66 J. J. Lingane, R. Karplus, Industrial and Engineering Chemistry 18 (1946) 191.
- 67 H. A. J. Petters, W. J. Hanssen, J. J. Heurts, Analytica Chimica Acta 2 (1948) 377
- 68 LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**, 5ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2000.
- 69 S. Nijjer, J. Thonstad, G. M. Haarberg, Electrochimica Acta 46 (2000) 395.
- 70 Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska, A. Czerwinski, Journal of Electroanalytical Chemistry 543 (2003) 175.
- 71 R. L. Paul, A. Cartwright, Journal of Electroanalytical Chemistry 201 (1986) 113.

- 72 P. Petitpierre, C. Comninellis, E. Plattner, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 281
- 73 WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- 74 A. Lagrou, F. Verbeek, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 19 (1968) 413.
- 75 M. P. Colombini, R. Fuoco, *Talanta* 30 (1983) 901.
- 76 C. Locatelli, *Talanta* 43 (1996) 45.
- 77 L. Lesven, S. M. Skogvold, O. Mikkelsen, G. Billon, *Electroanalysis* 21 (2009) 274.
- 78 E. Hrabánková, J. Dolezal, V. Masin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 22 (1969) 195.
- 79 J. S. Roitz, K. W. Bruland, *Analytica Chimica Acta* 344 (1997) 175.
- 80 C. E. Banks, J. Kruusmab, R. R. Moore, P. Tomcik, J. Peter, J. Davis, S. Komorsky-Lovric, R. G. Compton, *Talanta* 65 (2005) 423.
- 81 F. S. Felix, R. C. M. Barros, J. Lichtig, J. C. Masini, *Quimica Nova* 28 (2005) 1000.
- 82 J. Jin, F. Xu, T. Miwa, *Electroanalysis* 12 (2000) 610.
- 83 O. M. S. Filipe, C. M. A. Brett, *Talanta* 61 (2003) 643.
- 84 N. A. El-Maali, D. A. El-Hady, *Analytica Chimica Acta* 370 (1998) 239.
- 85 J. Jin, F. Xu, T. Miwa, *Analytical Sciences* 16 (2000) 317.
- 86 R. A. A. Muñoz, C. S. Silva, P. R. M. Correia, P. V. Oliveira, L. Angnes, *Microchimica Acta* 149 (2005) 199.
- 87 R. A. A. Muñoz, M. Kolbe, R. C. Siloto, P. V. Oliveira, L. Angnes, *Journal of Brazilian Chemical Society* 18 (2007) 410.
- 88 J. Wang, J. S. Mahmoud, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 208 (1986) 383.
- 89 J. Wang, J. Lu, *Talanta* 42 (1995) 331.
- 90 M. Fojta, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 69 (2004) 715.
- 91 K. Tyszczyk, *Electroanalysis* 22 (2010) 1975.
- 92 J.J. Pedrotti, L. Angnes, I.G.R. Gutz, *Electroanalysis* 8 (1996) 673
- 93 KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Ed. Francisco José Krug: Piracicaba, 2008.
- 94 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR NM 124: Cimento e clínquer - Análise química - Determinação dos óxidos de Ti, P e Mn. Rio de Janeiro, 2009. 22f.
- 95 J. J. Diamond, *National Bureau of Standards* 28 (1956) 328
- 96 J. P. Riley, *Analytica Chimica Acta* 19 (1958) 419.
- 97 T. Takeuchi, M. Suzuki, *Talanta* 11 (1964) 1391.

- 98 F. J. Langmyr, P. E. Paus, *Analytica Chimica Acta* 44 (1969) 445.
- 99 K. A. Idriss, H. Sedaira, M. S. Abdel-Aziz, H. M. Ahmad, *Talanta* 50 (1999) 913.
- 100 Intima, D. P. **Desenvolvimento de métodos para determinações elementares em cimentos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos**, São Paulo, 2008, 119 p. (Tese de doutoramento) Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2008.
- 101 Sawyer, D. T.; Roberts Jr., J. L. **Experimental electrochemistry for chemists**, 2^a ed. New York: JOHN WILEY & SONS, 1974.
- 102 R. Córdova, M. E. Martins, A. J. Arvia, *Journal of Electrochemical Society* 127 (1980) 2628.
- 103 T. Izumi, I. Watanabe, Y. Yukoyama, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 303 (1991) 151.
- 104 R. F. Carvalhal, R. S. Freire, L. T. Kubota, *Electroanalysis* 17 (2005) 1251.
- 105 J. C. Hoogvliet, M. Dijkstra, B. Kamp, W. P. Van Bennekom, *Analytical Chemistry* 72 (2000) 2016.
- 106 M. Achternbosch, K. R. Brautigan, N. Hartlieb, C. Kupsch, U. Richers, P. Stemmermann, **Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes cement kilns regard to the legitimacy of waste utilization**. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe 2003.
- 107 Y. J. Yang, S. Hu, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3471
- 108 *Flame Atomic Absorption: Analytical Methods*, Varian, 1989.
- 109 H. Minami, T. Honjyo, I. A. Atsuya, *Spectrochimica Acta Part B* 51 (1996) 211.
- 110 P. Bermejo-Barrera, O. Muñiz-Naveiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, *Analytica Chimica Acta* 439 (2001) 211.
- 111 P. Bermejo-Barrera, O. Muñiz-Naveiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera, *Forensic Science International* 107 (2000) 105.
- 112 A. V. Filgueiras, J. L. Capelo, I. Lavila, C. Bendicho, *Talanta* 53 (2000) 433.
- 113 A. Salvador, R. Martinez Ávila, V. Carbonell, M. Delaguardia, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 347 (1993) 356.

Súmula Curricular

Dados Pessoais

Jhonny Frank Sousa Joca

Local e data de nascimento: São Paulo, 05 de novembro de 1986

E-mail: jhonnyfrank@usp.br

Educação

Escola Estadual Prof^a Nanci Cristina do Espírito Santo, Poá – SP, 2003

Universidade Guarulhos, Guarulhos – SP, 2007

Licenciatura e bacharelado em Química

Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2011

Mestrado em Ciências (Química)

Formação Complementar

- VIII Workshop sobre Preparo de Amostras - Universidade de São Paulo, 2010
- Gerenciamento de Resíduos de Laboratório - Centro Paula Souza, 2010
- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho - SENAI, 2008
- Técnicas Eletroquímicas Localizadas e XPS - Universidade de São Paulo, 2008

Ocupação

ETEC Júlio de Mesquita (02/2009 – atual)

Cargo: Coordenador do Curso Técnico em Química

Principais atividades: Controle e análise de documentos, organização de eventos internos e externos (visitas técnicas, feiras, palestras, etc.), aquisição de material para laboratório de química.

ETEC Júlio de Mesquita (03/2008 – atual)

Cargo: Professor

Principais atividades: ministrar aulas teóricas e práticas nos cursos técnicos em química e meio ambiente, com ênfase nas disciplinas de química analítica, química ambiental e eletroquímica.

Instituto Lab System de Pesquisas e Ensaios LTDA (07/2007 a 03/2008)

Cargo: Analista Químico

Principais atividades: Responsabilidade técnica do laboratório químico, realização de ensaios físico-químicos em fios e cabos elétricos conforme procedimentos normatizados (normas ABNT, NM, IEC e ASTM), gestão do sistema da qualidade (NBR ISO/IEC 17025), realização de auditorias internas, emissão de relatórios e pareceres técnicos. Desenvolvimento de novas metodologias para análise de gases, que foram validadas e acreditadas pelo Inmetro.

Publicações em Congressos

1- JOCA, J. F. S.; ANGNES L., *Análise de Manganês em Amostras de Cimenteiras por Voltametria de Redissolução Catódica Empregando Eletrodos de Ouro*. IV Congresso Iberoamericano de Química Analítica. X Encuentro Nacional de Química Analítica y Ambiental, Concón, Chile, 2010.

2- JOCA, J. F. S.; ANGNES L., *Análise de Manganês em Amostras de Cimenteiras por Voltametria de Redissolução Catódica do MnO₂*. II Encontro da Pós Graduação do IQ-USP, São Paulo, Brasil, 2010.

3- JOCA, J. F. S., CANHAMERO, M., *Água de reúso para um novo ecossistema*. I Workshop de Projetos em Educação Ambiental do Centro Paula Souza, São Paulo, Brasil, 2010.

Orientação Concluída

1- Caroline da Silva Winkler, Lilian dos Santos Martins. *Da culinária, ao banho, à planta: produtos contendo Tomilho*. Projeto Técnico. ETEC Júlio de Mesquita. Orientador: Jhonny Frank Sousa Joca, 2011.

- ✓ *Projeto premiado com o 1º lugar na categoria “ciências exatas e da terra” na 9ª Feira Brasileira de Ciências e Engenharia (FEBRACE 9)*